

01

## Термодинамические свойства фуллерита $C_{70}$

© С.Ш. Рехвиашвили

Институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик  
E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 мая 2017 г.

В рамках квантово-статистического метода получены новое выражение для изохорной теплоемкости и уравнение состояния фуллерита  $C_{70}$ . Выведены аналоги законов Дебая и Дюлонга–Пти. Молекулы  $C_{70}$  моделируются квантовыми изотропными осцилляторами в предположении, что их несферичность слабо влияет на термодинамические свойства конденсированной фазы. Внутримолекулярные колебания атомов углерода описываются теорией теплоемкости Дебая, холодный вклад в свободную энергию вычисляется с использованием парного потенциала Леннарда–Джонса для молекул фуллерена. Сравнение теории с экспериментом показывает хорошее согласие.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44931.16832

Молекула фуллерена  $C_{70}$  получается из  $C_{60}$  путем растяжения и введения в экваториальную область дополнительного кольца, состоящего из десяти атомов углерода [1,2]. При этом молекула приобретает форму вытянутого сфероида высотой 0.78 nm и диаметром 0.694 nm. Ввиду указанной асимметрии структура твердой (кристаллической) фазы  $C_{70}$  существенно зависит от взаимной ориентации молекул. Здесь обнаруживаются ГЦК- и ОЦК-структуры, а также моноклинная, ромбическая и гексагональная сингонии [3]. Вращательная динамика молекул  $C_{70}$  и ее влияние на физические и структурные свойства твердой фазы фуллерита изучались в [4–7]. Было, в частности, отмечено, что в зависимости от температуры и давления имеют место одноосное и квазисвободное вращение молекул. Помимо вращения возможны также либрационные колебания молекул.

Чтобы рассчитать термодинамические свойства фуллерита  $C_{70}$  в широких диапазонах температур и давлений, необходимо рассмотреть ансамбль молекул  $C_{70}$  с учетом пространственной анизотропии потен-

циала взаимодействия (в общем случае имеется ориентационная зависимость), колебательно-вращательной и внутримолекулярной динамики, что представляется чрезвычайно сложной задачей. Упрощенный подход к расчету термодинамических свойств фуллерита  $C_{70}$  основывается на предположении об эффективном радиусе молекул ( $R = 0.38 \text{ nm}$ ) [8]. В этом случае фактически предполагается, что в составе твердой фазы молекулы  $C_{70}$  вращаются изотропно и это вращение не влияет на потенциальную энергию взаимодействия молекул и термодинамические свойства вещества. Формой молекул также пренебрегается при самосогласованном определении параметров парного межмолекулярного потенциала для различных фуллеренов [9] и в методе молекулярно-динамического моделирования [10]. В настоящей работе в рамках теоретической модели [11,12] и в приближении эффективного радиуса молекул проводится расчет термодинамических свойств фуллерита  $C_{70}$ .

Молекулы  $C_{70}$  представляются в виде квантовых изотропных осцилляторов, совершающих колебательно-вращательное движение; внутримолекулярные тепловые колебания атомов углерода описываются в рамках теории Дебая [11]. Свободная энергия фуллерита складывается из потенциальной энергии  $U$ , колебательно-вращательного  $F_1$  и внутримолекулярного  $F_2$  вкладов; холодная составляющая свободной энергии  $U$ , обусловленная силами притяжения и отталкивания между молекулами фуллерена, вычисляется в континуальном приближении с использованием потенциала Леннарда–Джонса [12]. Раздельное описание колебательно-вращательных и внутримолекулярных мод соответствует адиабатическому приближению. Предполагается также, что при всестороннем сжатии представление об изотропных осцилляторах остается применимым. Вычисления в рамках квантово-статистической модели [11,12] для одного моля фуллерита  $C_{70}$  приводят к следующим результатам.

#### 1. Изохорная теплоемкость

$$C_V = C_{V1} + C_{V2}, \quad (1)$$

где

$$C_{V1} = 9Ry_1^2 \int_0^1 \frac{[\exp(-2xy_1) + 6 \exp(-xy_1) + 1] \exp(-xy_1) x^4 dx}{[1 - \exp(-xy_1)]^2 [1 + \exp(-xy_1)]^2},$$

$$C_{V2} = 630Ry_2^2 \int_0^1 \frac{\exp(-xy_2)x^4 dx}{[1 - \exp(-xy_2)]^2},$$

$$y_i = \frac{\theta_i}{T} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\gamma_i} \quad (i = 1, 2).$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $\theta_i$  и  $\gamma_i$  — характеристические температуры и аналоги параметра Грюнайзена, отвечающие колебательно-вращательной ( $i = 1$ ) и внутримолекулярной ( $i = 2$ ) модам,  $V$  — равновесный объем,  $V_0$  — равновесный объем, соответствующий минимуму потенциальной энергии при  $T = 0$ . Для низких температур при  $y_i \gg 1$  и  $y_1 \ll y_2$  получаем аналог закона Дебая

$$C_V = 3\pi^4 R \left( \frac{9}{10y_1^3} + \frac{56}{y_2^3} \right) \approx \frac{27}{10} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta_1} \right)^3.$$

Для высоких температур при  $y_i \ll 1$  из (1) следует аналог закона Дюлонга–Пти

$$C_V = 216R \approx 1.796 \cdot 10^3 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}.$$

## 2. Уравнение состояния

$$p = \frac{B}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^5 - \left( \frac{V_0}{V} \right)^3 \right] + \frac{\gamma_1 E_1 + \gamma_2 E_2}{V}, \quad (2)$$

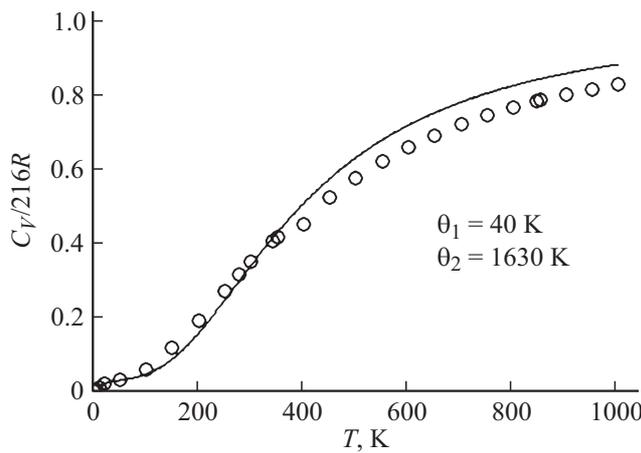
где

$$E_1 = 9R\theta_1 \left[ \frac{3}{8} - \int_0^1 \frac{\exp(-xy_1)(3 \exp(-xy_1) + 1)x^3 dx}{\exp(-2xy_1) - 1} \right],$$

$$E_2 = 630R\theta_2 \left( \frac{1}{8} - \int_0^1 \frac{\exp(-xy_2)x^3 dx}{\exp(-xy_2) - 1} \right),$$

$B$  — объемный модуль упругости.

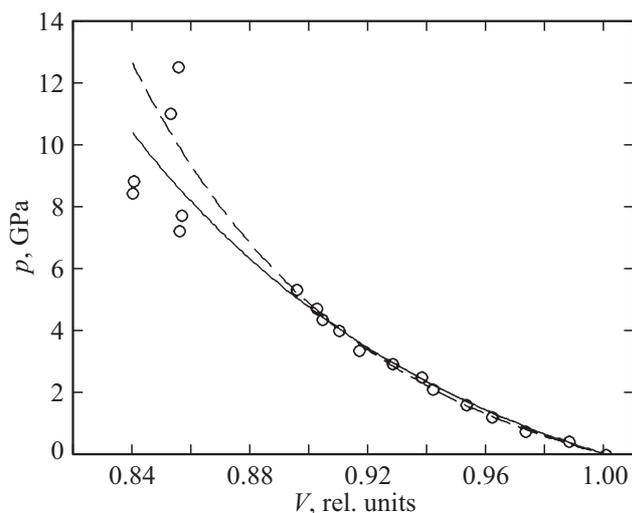
Были проведены численные расчеты по (1), (2) и сравнение результатов этих расчетов с экспериментальными данными работ [13,14]. Равновесный объем при нулевой температуре рассчитывался через



**Рис. 1.** Температурная зависимость изохорной теплоемкости фуллерита  $C_{70}$ .

молярную массу и плотность фуллерита  $V_0 = M/\rho = 4.94 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Характеристические температуры соответствовали фуллериту  $C_{60}$  [11]:  $\theta_1 = 40 \text{ K}$  и  $\theta_2 = 1630 \text{ K}$ . Выбор этих значений для фуллерита  $C_{70}$  обусловлен применением приближения эффективного радиуса молекул. Для объемного модуля упругости и параметра Грюнайзена, отвечающего за внутримолекулярный вклад, приняты максимальные значения из работ [14,15]:  $B = 34 \text{ GPa}$ ,  $\gamma_2 = 0.226$ .

На рис. 1 результаты расчета изохорной теплоемкости по формуле (1) при  $V = V_0$  (сплошная линия) сравниваются с данными (кружки), найденными с учетом экспериментальных значений изобарной теплоемкости, температурного коэффициента объемного расширения и изотермической сжимаемости, которые приведены в [13]. Можно видеть, что достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом достигается во всем диапазоне температур. Отметим, что в области температур 30–50 К происходит относительная стабилизация теплоемкости вблизи  $6R$  [13]. Данное значение изохорной теплоемкости точно получается в рамках настоящей модели:  $C_{V1} = 6R$  при  $T \rightarrow \infty$ . При  $T > 0.1\theta_2$  доминирующим становится вклад, обусловленный внутримолекулярными колебаниями атомов углерода.



**Рис. 2.** Изотерма сжатия фуллерита  $C_{70}$ : сплошная кривая — уравнение (2), штриховая — уравнение Мурнагана, кружки — экспериментальные данные.

На рис. 2 представлены результаты расчета по уравнению состояния (2) при  $T = 293$  К в сравнении с экспериментальными данными и результатами расчета по уравнению состояния Мурнагана из работы [14]. Параметр  $\gamma_1$  варьировался для получения наилучшего согласования расчетов с экспериментальными данными. Таким образом было получено значение  $\gamma_1 = 7.138$ . При заданных численных значениях всех параметров уравнение  $p = 0$  имеет приближенное решение:  $V/V_0 \approx 1.023$ , которое учитывалось при построении графика. Проведенные расчеты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными: средняя относительная погрешность, вычисленная по всем точкам, составляет  $\sim 5\%$ . Для уравнения состояния Мурнагана эта погрешность достигает  $10\%$ . Расчеты показывают, что для фуллерита  $C_{70}$  выполняется условие  $\gamma_1 > \gamma_2$ . В работе [12] для фуллерита  $C_{60}$  на основе численных расчетов было принято  $\gamma_1 = \gamma_2$ . Однако если один параметр считать известным и в расчетах использовать его максимальное экспериментальное значение  $\gamma_2 = 0.23$  [16], то для другого параметра в результате оптимизации получается значение  $\gamma_1 = 0.358$ , т. е. приходим

к выводу, что условие  $\gamma_1 > \gamma_2$  для фуллерита C<sub>60</sub> также выполняется. Обратим, кроме того, внимание на то, что  $\gamma_1(\text{C}_{70}) > \gamma_1(\text{C}_{60})$ . Физически это означает, что у фуллерита C<sub>70</sub> колебательно-вращательная динамика молекул заметнее сказывается на термодинамических свойствах, чем у фуллерита C<sub>60</sub>.

Таким образом, в работе показано, что квантово-статистическая модель, предложенная в [11,12] для фуллерита C<sub>60</sub>, в целом успешно описывает термодинамические свойства фуллерита C<sub>70</sub> при одних и тех же значениях характеристических температур  $\theta$ . Из этого следует, что несферичность молекул C<sub>70</sub> не оказывает критического влияния на макроскопические свойства кристаллической фазы. Этот вывод представляется вполне естественным для достаточно широких интервалов температур и давлений, когда имеет место квазисвободное вращение молекул.

## Список литературы

- [1] McKenzie D.R., Davis C.A., Cockayne D.J.H. et al. // Nature. 1993. V. 355. P. 622.
- [2] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
- [3] Verheijen M.A., Meekes H., Meijer G. et al. // Chem. Phys. 1992. V. 166. P. 287.
- [4] Maniwa Y., Ohi A., Mizoguchi K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1993. V. 62. P. 1131.
- [5] Soldatov A., Sundqvist B. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. N 9. P. 1371.
- [6] Thirunavukkuarasu K., Long V.C., Musfeldt J.L. et al. // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. N 9. P. 3646.
- [7] Смирнов В.П., Зубок Д.А. // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 10. С. 1895.
- [8] Kniaz K., Girifalco L.A., Fischer J.E. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 45. P. 16804.
- [9] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 4. С. 758.
- [10] Хуснутдинов Р.М., Мокшин А.В., Тахавиев И.Д. // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 2. С. 393.
- [11] Рехвиашвили С.Ш. // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 7. С. 1422.
- [12] Рехвиашвили С.Ш. // ФТТ. 2017. Т. 59. В. 4. С. 816.
- [13] Дикий В.В., Кабо Г.Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69. В. 2. С. 107.
- [14] Christides C., Thomas I.M., Dennis T.J.S., Prassides K. // Europhys. Lett. 1993. V. 22. P. 611.
- [15] Мелетов К.П., Максимов А.А., Тартаковский И.И. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. В. 1. С. 262.
- [16] Мелетов К.П., Kourouklis G., Christofilos D., Ves S. // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. В. 4. С. 1456.