

©1995

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОРОШКООБРАЗНЫХ $C_{60}$ И $C_{70}$ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 230–420 К

*В.М.Егоров, И.Н.Кременская, Б.И.Смирнов, В.В.Шпейзман*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 24 апреля 1995 г.)

(В окончательной редакции 25 мая 1995 г.)

Проведены измерения удельной теплоемкости  $c_p$  порошкообразных образцов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в температурном интервале 230–420 К. Установлена линейная зависимость между экспериментальными значениями теплоемкости  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в интервале 270–420 К. Обсуждается проявление фазового перехода при 250–260 К на температурной зависимости теплоемкости.

В ряду физических свойств любого материала температурная зависимость теплоемкости  $c(T)$  занимает особое место, так как является основой для расчетов его термодинамических параметров. Среди веществ нового класса, фуллеренов, теплоемкость достаточно хорошо исследована для  $C_{60}$  [1–4], данные же по теплоемкости  $C_{70}$  немногочисленны и противоречивы [4,5]. Из [3–5] следует, что значения теплоемкости  $c_p$  вблизи фазового перехода чувствительны к содержанию  $C_{60}$  в образце  $C_{70}$ . Так, даже малые количества  $C_{60}$  (1–2%) приводят к смещению и уменьшению площади пика на калориметрической кривой, а большие количества  $C_{60}$  — к его полному исчезновению. Следует заметить, что далеко не во всех работах, где снимались калориметрические кривые, проводилась их калибровка по эталону, поэтому значения  $c_p$ , приведенные в них, нуждаются в уточнении. В настоящей работе были проведены сравнительные измерения теплоемкости  $c_p$  порошкообразных  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в температурном интервале 230–420 К.

Порошкообразные  $C_{60}$  и  $C_{70}$  были выделены из сажи, полученной по методу [6]. Экстрагирование растворимых фракций осуществлялось по принципу обработки парами растворителя (гексана) «в кипящем слое», а разделение  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в гексановой смеси, растворенной затем в толуоле, проводилось в графитовой колонке.

Теплоемкость исследуемых образцов определялась по кривым дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра DSK-2 «Perkin-Elmer». Кривые ДСК фиксируют тепловой поток, поглощаемый или выделяемый образцом в единицу времени ( $dH/dt$ , где

$H$  — энтальпия). При сканировании с заданной скоростью  $v = dT/dt$  температура образца линейно возрастает, и тепловой поток, равный  $dH/dt = (dH/dT)(dT/dt)$ , пропорционален скорости нагревания и теплоемкости [ $dH/dT = c(T)$ ]. Поэтому кривая ДСК может быть представлена в виде зависимости теплоемкости от температуры.

В общем случае имеет место соотношение

$$dH/dt = k_c c(T) dT/dt, \quad (1)$$

где  $k_c$  — калибровочный коэффициент, величина которого устанавливается по эталонному материалу с известной теплоемкостью;  $c(T) = c_p(T)m$ ;  $c_p(T)$  — искомая удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $m$  — масса образца.

В данной работе в качестве эталонного материала использовался сапфир (окись алюминия  $Al_2O_3$ ), температурная зависимость теплоемкости которого хорошо известна и служит стандартом [7]. Процедура калибровки шкалы теплоемкости состояла в следующем. В исследуемом интервале температур первоначально фиксировалась кривая ДСК при нагревании пустых капсул. Полученная кривая служила базовой линией. Затем в камеру образца помещался эталонный сапфир известной массы и вновь производилось сканирование в том же температурном диапазоне. По отклонению полученной кривой от базовой линии ( $dH/dt$ ) и по соотношению (1) при известной скорости нагревания был определен калибровочный коэффициент  $k_c$ . При известном  $k_c$  и массе образца уравнение (1) использовалось в дальнейшем для определения  $c(T)$  и, следовательно, удельной теплоемкости  $c_p$ .

Испытания порошкообразных образцов  $S_{70}$  проводились в температурном диапазоне 230–420 К с калибровкой температурной шкалы по температурам плавления олова ( $T_m = 505.1$  К), индия (429.8 К) и льда (273.1 К). Наибольшее отклонение истинной температуры от идеальной линейно-программируемой в указанном интервале температур составляло менее 0.2 К. Точность определения  $c_p$  зависит от условия получения и обработки данных, от количества исследуемых образцов и точности определения их массы. В настоящих измерениях ошибка определения  $c_p(T)$  составляла  $\pm 2\%$ .

Исследования проводились при скорости нагревания 10 К/мин. Образцы для испытания весом 20 мг помещались в золотые капсулы. В нагревательной камере прибора в качестве газовой среды использовался осушенный азот.

Как уже отмечалось выше, кривая ДСК представляет собой фактически зависимость удельной теплоемкости от температуры. В настоящей работе не ставилась задача представления экспериментальной зависимости  $c_p(T)$  в аналитической форме. Мы ограничились расчетом значений  $c_p$  для конечного числа температурных точек с интервалом 10 К. Эти данные представлены на рис. 1 (кривая 1) в виде температурной зависимости теплоемкости. Видно, что кривая не имеет явно выраженного пика в области фазового перехода 250–260 К. Для сравнения на этом же рисунке представлена аналогичная зависимость для порошкообразного  $S_{60}$ , исследованного авторами ранее [8]. Как известно, в исследуемом температурном диапазоне порошкообразные образцы  $S_{60}$  обнаруживают термодинамически обратимый переход, проявляющийся на кривой ДСК в виде локализованного пика в области температур

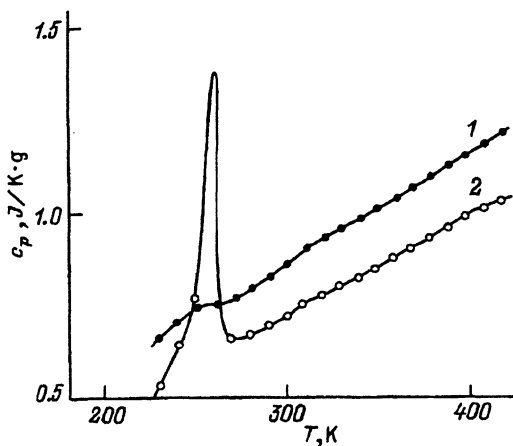


Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости образцов  $C_{70}$  (1) и  $C_{60}$  (2) от температуры. Скорость нагревания составляет 10 K/min.

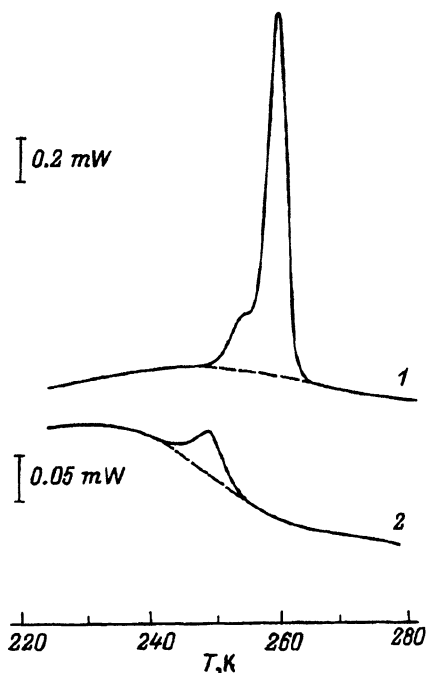


Рис. 2. Кривые ДСК образцов  $C_{60}$  (1) и экстракта  $C_{60}/C_{70}$  (2). Скорость нагревания — 5 K/min.

250–260 K, детальное исследование которого при малой скорости сканирования по температуре проведено в [8]. Сравнение данных для  $C_{70}$  и  $C_{60}$  показывает, что в отличие от  $C_{60}$  температурная зависимость теплоемкости образцов порошкообразного  $C_{70}$  в интервале температур 220–420 K носит монотонный характер. Однако и на ней при  $T = 260$  K замечен излом, связанный, очевидно, с фазовым переходом.

Приведенные результаты измерения теплоемкости  $C_{60}$  находятся в хорошем соответствии с имеющимися в литературе данными различных авторов [1–4]. Из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 1 видно, что если исключить из рассмотрения область фазового перехода, то теплоемкость  $C_{70}$  превосходит теплоемкость  $C_{60}$  и разница  $\Delta c_p = c_p(C_{70}) - c_p(C_{60})$  монотонно возрастает с увеличением температуры. Однако если эту возрастающую разницу  $\Delta c_p$  отнести к абсолютному значению  $c_p(C_{70})$ , т.е. определить относительное превышение  $\Delta c_p/c_p(C_{70})$ , то окажется, что эта величина остается постоянной в большей части исследованного интервала температур. Таким образом, соотношение между теплоемкостями  $C_{70}$  и  $C_{60}$  можно представить в общем виде

$$c_p(C_{70}) = \text{const} c_p(C_{60}), \quad (2)$$

где  $\text{const} = 1.19 \pm 0.01$ .

Следует отметить, что полученное простое соотношение (2) зафиксировано в сравнительно небольшом интервале температур 270–420 K. В настоящее время мы не располагаем необходимыми данными по теплоемкости  $c_p(C_{70})$  в других температурных интервалах. Предприня-

тая в настоящей работе попытка измерения теплоемкости  $c_p(C_{70})$  при температурах выше 420 К оказалась безрезультатной, так как на процесс поглощения тепла при повышении температуры при измерении теплоемкости наложился эффект необратимого тепловыделения, препятствующий прямому измерению  $c_p$ .

В заключение остановимся кратко на том, как проявляется на кривой ДСК фазовый переход при 250–260 К в различных фуллеренах. Если для  $C_{60}$  многие авторы фиксируют четкий пик на кривой в области фазового перехода [1–3], то для  $C_{70}$  и экстракта  $C_{60}/C_{70}$  пик может не проявляться [3,4]. В [5] показано, что уже 1–2%  $C_{60}$  в  $C_{70}$  приводят к существенному уменьшению площади пика и его амплитуды. В нашем случае для  $C_{70}$ , который мог содержать до 2%  $C_{60}$ , фазовый переход на температурной зависимости теплоемкости выражен очень слабо, что, по-видимому, связано с высокой чувствительностью решетки  $C_{70}$  к наличию примеси  $C_{60}$  [5].

Присутствие примеси  $C_{70}$  в решетке  $C_{60}$  также сказывается на термодинамическом переходе при 250–260 К. Мы специально исследовали экстракт  $C_{60}/C_{70}$  с соотношением  $C_{60}$  и  $C_{70}$  приблизительно 4:1 (рис. 2) и обнаружили только слабый пик с максимумом при температуре  $T = 250$  К. На этом же рисунке в качестве сравнения приведена кривая ДСК для  $C_{60}$ . Оказалось, что для  $C_{60}$  величина  $\Delta H = 8.60$  Дж/г, в то время как в случае экстракта  $\Delta H = 0.35$  Дж/г. Если о количестве  $C_{60}$  в экстракте судить по площади пика в области фазового перехода, то окажется, что его должно быть всего 4%, что явно меньше реального содержания  $C_{60}$  (около 80%). Следовательно, экстракт не представляет собой простой механической смеси  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Сравнение результатов настоящей работы и [1–5,8] показывает также, что кривые ДСК фуллеренов чувствительны к предыстории образцов. По-видимому, кристаллическая структура  $C_{60}$  и, особенно,  $C_{70}$  является весьма дефектной, образцы содержат остатки растворителя и геометрические дефекты, которые могут существенно влиять на тепловые эффекты при фазовом переходе.

Настоящая работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России «Фуллерены и атомные кластеры».

### Список литературы

- [1] Beyermann W.P., Hundley M.F., Thompson J.D., Diederich F.N., Gruner G. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 13, 2046 (1992).
- [2] Atake T., Tanaka T., Kowaji P. *Chem. Phys. Lett.* **196**, 3/4, 321 (1992).
- [3] Lundin A., Sundqvist B., Skoglund P., Fransson A., Pettersson S. *Solid State Commun.* **84**, 9, 879 (1992).
- [4] Grivie E., Nysten B., Cassart M., Issi J.-P., Fabre C., Rassat A. *Phys. Rev. B* **47**, 3, 1705 (1993).
- [5] McGhie A.R., Fischer J.E., Heiney P.A., Stephens P.W., Cappelletti R.L., Neumann D.A., Muller W.H., Mohn H., ter Meer H.-U. *Phys. Rev. B* **49**, 18, 12614 (1994).
- [6] Kraetschmer M., Lamb L.D., Postiroopoulos K., Huffman D.R. *Nature (London)* **347**, 6291, 354 (1990).
- [7] Ginnings R., Furukava Y. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 552 (1953).
- [8] Егоров В.М., Шпейзман В.В., Кременская И.Н. *Письма в ЖТФ* **19**, 19, 49 (1993).