

Кинетика "закалочного" эффекта в кристаллах C_{60}

© В.М. Егоров, Р.К. Николаев*, 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

E-mail: shpeizm.v@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 3 марта 2000 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование термодинамического перехода в кристаллах C_{60} , подвергнутых одноосному сжатию при разных температурах и термическому воздействию. Определены кинетические параметры необратимого эндотермического "закалочного" эффекта. Установлен кооперативный характер молекулярного движения в этом процессе, характерный для высокоэластического состояния органических стекол.

Настоящая работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98065 "Кластер").

В работе [1] калориметрическим методом было установлено влияние механического воздействия на характеристики ориентационного фазового перехода (при температуре 250–260 К) в кристаллах C_{60} . Искажения, вносимые в форму λ -образного эндотермического пика на кривых ДСК деформированных кристаллов, существенно зависели от температуры, при которой осуществлялось механическое нагружение. Так, деформация при комнатной температуре приводила к подавлению пика, а искажения в интенсивности и температурном положении пика, вносимые деформацией при 77 К, когда кристаллы C_{60} находятся в состоянии ориентационного стекла [2], были незначительны. В последнем случае на кривых ДСК появлялся дополнительный эндотермический эффект в виде низкотемпературного плеча или размытого пика на фоне основного λ -пика. Дальнейшие исследования показали [3], что этот эффект метастабилен и не связан непосредственно с деформацией, а определяется динамикой охлаждения или пребыванием при низкой температуре, т. е. неравновесность в кристаллах C_{60} появляется вследствие термического, а не механического воздействия.

Природа "закалочного" эффекта связывалась в работе [3] с наличием неравновесного ориентационного порядка в закаленных кристаллах фуллерена. Как известно [4–6], в равновесном состоянии ориентационный порядок характеризуется определенным соотношением между концентрациями молекул C_{60} в двух различных положениях в тетраэдрических образованиях — между пентагональной (p) и гексагональной (h) ориентациями. Быстрое охлаждение (закалка) фиксирует при низкой температуре неравновесное состояние, соответствующее более высокой температуре, в котором соотношение концентраций p – h нарушено в пользу более высокоэнергетической гексагональной конфигурации.

Цель настоящей работы — исследование кинетики "закалочного" эффекта в кристаллах фуллерена, предварительно подвергнутых термическому и механическому воздействию

1. Экспериментальная методика

Монокристаллы C_{60} были получены по методике, описанной в [3].

Калориметрические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" по методике [7,8], а данные ДСК по механическому воздействию при температурах 77 и 293 К взяты из предыдущей работы [3]. Быстрое охлаждение ("закалка") образцов фуллерена производилось от комнатной температуры в жидкий азот, после чего образцы переносились в капсуле с жидким азотом в предварительно охлажденную от 100 К камеру калориметра и нагревались в ней до 300 К с фиксацией тепловых эффектов на кривой ДСК. Скорости нагревания варьировались от 0.6 до 20 К/min.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Кривые ДСК закаленного и деформированного образца изображены на рис. 1. По кривым видно, что закалочный пик исчезает при повторном нагревании (штриховые линии) как недеформированных (кривая 1), так и деформированных (кривая 2) образцов C_{60} . ДСК позволяет по сравнительно простой методике [9] определять энергию активации процесса теплопоглощения по смещению температуры максимума пика T_{\max} на кривой ДСК (рис. 1) в зависимости от скорости нагревания V . В настоящей работе производилось нагревание серии одинаково приготовленных (закаленных) образцов кристаллов C_{60} . По полученным экспериментальным значениям T_{\max} для обоих пиков (основного и "закалочного") строились зависимости в полулогарифмических координатах (рис. 2). Как видно из рис. 2, эти зависимости близки к линейным, что позволяет по соотношению $Q = -Rd \ln V/d(1/T_{\max})$ (R — газовая постоянная) определить энергии активации процессов [9]. Заметим,

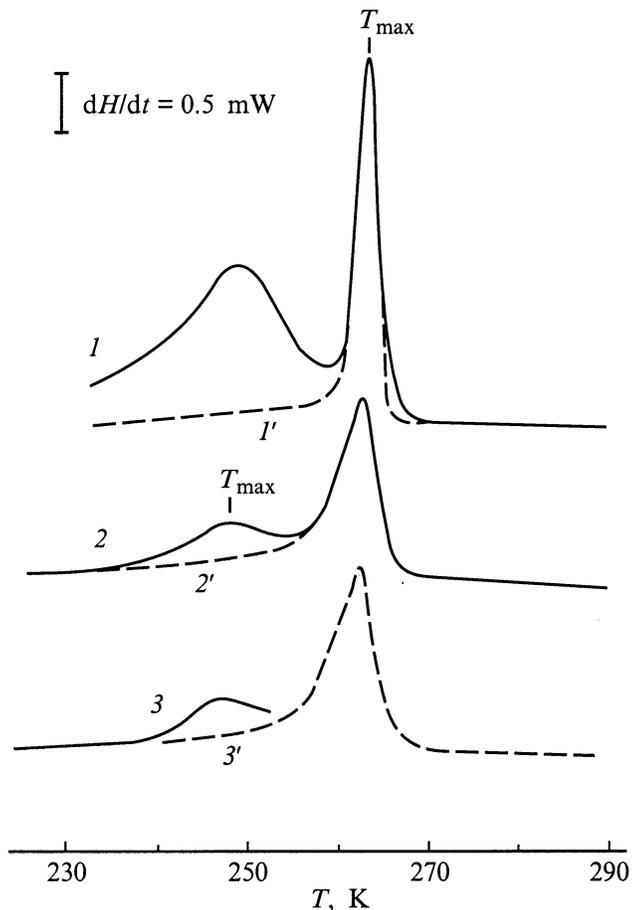


Рис. 1. Кривые ДСК (изменение энтальпии в единицу времени dH/dt) исходного (1), а также деформированных при $T = 77$ К, $\sigma = 460$ МПа (2,3) образцов C_{60} , предварительно закаленных в жидком азоте. (3) — нагрев исходного образца до 253 К. Штриховые линии (1'–3') — повторный нагрев после охлаждения до 220 К. Скорость нагревания 5 К/мин.

что для основного пика зависимость $\ln V(1/T_{\max})$ близка к вертикальной линии, которой соответствует энергия активации равновесного термодинамического перехода ($Q \rightarrow \infty$). Если учесть методическую погрешность ΔT в определении температуры, обусловленную термическим запаздыванием рабочей камеры калориметра [10], и вычесть ΔT из полученных экспериментов значений T_{\max} (экспериментальные значения ΔT для кристаллов фуллерена C_{60} получены для каждой из скоростей нагревания в работе [7]), то зависимость $\ln V(1/T_{\max})$ в пределах прочих методических погрешностей становится для основного пика вертикальной, а для "закалочного" пика незначительно изменится наклон прямой. Энергия активации, определенная по указанному наклону, оказывается равной $Q = (0.6 \pm 0.2)$ эВ.

В работе [3] природу обнаруженного эффекта связывали с отжигом закалочных дефектов в кристаллах C_{60} , в которых нарушено соотношение между равновесными концентрациями пентагональной (n_p) и гексагональной (n_h) конфигураций молекул C_{60} . При этом проводи-

лось различие между закалочными дефектами, которые существуют в примитивной кубической (ПК) решетке фуллерена и отжигаются еще до температуры перехода в гранецентрированную (ГЦК), и деформационными, которые возникают в основном в ГЦК решетке и приводят к плавному размытию λ -пика. Структура последних, согласно [11,12], может быть связана с образованием димеров и более сложных полимеризованных структур.

В закаленных кристаллах наиболее простой дефектной структурой можно считать одну молекулу C_{60} , изменившую под действием резкого перепада температуры при закалке одну метастабильную ориентацию на другую ($h-p$). Однако энергия активации перехода из одной конфигурационной модификации молекул C_{60} в другую, по данным [4–5,13], составляет 0.3 эВ. При этом период либраций или время нахождения молекул вблизи каждого из положений равновесия составлял $\sim 4 \cdot 10^{-14}$ с. Полученное более чем двукратное превышение энергии активации необратимого "закалочного" процесса в сравнении с энергией активации элементарного акта смены ориентации одной молекулы C_{60} может быть связано с более сложным — кооперативным характером процесса перераспределения концентраций пентагональной (n_p) и гексагональной (n_h) конфигураций молекул C_{60} в закаленном кристалле фуллерена. Так, в работе [14] отмечалось, что ориентационные состояния и переходы в системе молекул C_{60} имеют кооперативный характер. Тем не менее модель, рассматривающая в качестве элементарной кинетической единицы одну молекулу C_{60} , оказывается плодотворной и позволяет, по мнению авторов, дать адекватное эксперименту описание ряда свойств ПК фазы кристаллов C_{60} . По-видимому, в закаленном кристалле фуллерена могут одновременно иметь место процессы, относящиеся к кинетически простым, квазинезависимым актам движения кинетических единиц и подчиняющиеся аррениусовскому соотношению с предэкспоненциальным

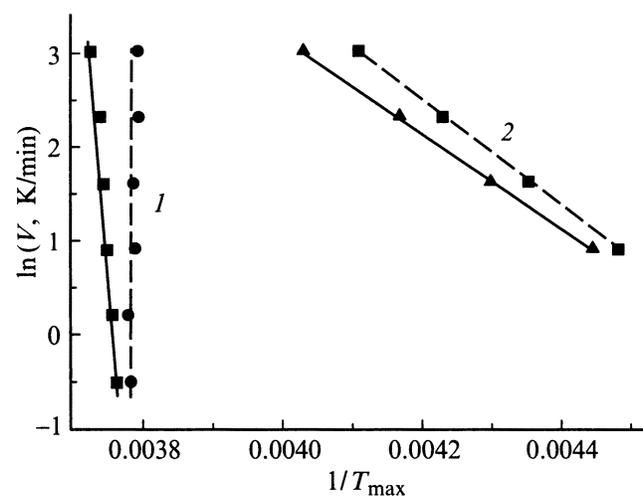


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные линии) и скоррелированные (штриховые линии) зависимости T_{\max} от скорости нагревания для основного (1) и "закалочного" (2) эндотермических эффектов в фуллерене C_{60} .

фактором $A \sim 10^{13}$, а также процесс отжига закалочных дефектов, для которого характерно кооперативное движение кинетических единиц.

Подобные процессы наблюдаются в органических и неорганических стеклах, находящихся в специфическом агрегатном состоянии, существующем в температурном диапазоне от температуры стеклования T_c до температуры перехода в жидкотекучее состояние T_{II} (для частично кристаллизующихся стекол — до температуры плавления кристаллической фазы). В органических стеклах это состояние называют "высокоэластическим". Кинетические параметры релаксационных процессов (включая релаксацию энтальпии) в этом температурном диапазоне переменны — энергия активации кооперативного движения $Q_{\text{соор}}$ по мере понижения температуры от жидкотекучего состояния, для которого характерно аррениусовское значение энергии активации Q , до температуры стеклования, многократно возрастает. Для широкого круга стеклующихся материалов вблизи T_c выполняется соотношение $Q_{\text{соор}}/Q = z = 4 \pm 1$, где z — так называемый фактор или параметр кооперативности [15]. В ряде работ [16–19] показано, что высокие (неаррениусовские) значения $Q_{\text{соор}}$ имеют смысл потенциального барьера движения z молекул или сегментов (для органических стекол). Механизм самого акта кооперативного движения различными авторами трактуется по-разному. Нам представляется, что наиболее наглядная модель предложена в работе [17], автор которой рассматривает преодоление потенциального барьера $Q_{\text{соор}}$ как коррелированное преодоление нескольких потенциальных барьеров Q .

Использованная выше методика определения энергии активации не позволяет определить другие кинетические параметры релаксационного процесса, которые могли бы точнее охарактеризовать физику наблюдаемого экспериментально "закалочного" эффекта. Для более полного выяснения природы этого эффекта в работе использована методика, применяемая при анализе широкого круга кинетических явлений, включая перекрывающиеся многостадийные тепловые процессы [15]. Использование этой методики позволяет определить кинетические параметры каждой из стадий процесса, если эти стадии удастся разделить экспериментально или теоретически, исходя из каких-либо модельных представлений. Как показывают данные, приведенные на рис. 1 (кривая 3), в нашем случае имеется возможность раздельного наблюдения "закалочного" и основного λ -образного эндотермических процессов в исследуемом образце C_{60} . Видно, что нагревание лишь до температуры 253 К позволяет фиксировать только закалочный эффект, а повторное нагревание этого образца — только основной λ -пик (кривые 3 — сплошная и штриховая на рис. 1).

При определении кинетических параметров двустадийного эндотермического процесса исходили из кривой ДСК, полученной при скорости нагревания 5 К/мин, когда перекрывание пиков невелико. Кинетическое уравне-

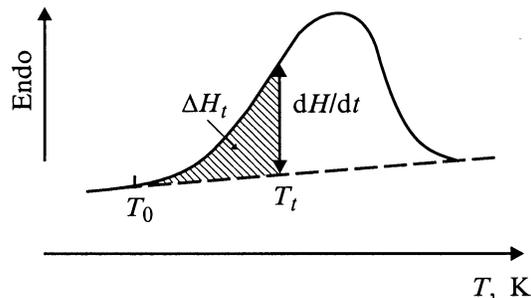


Рис. 3. Схематическое изображение кривой ДСК с эндотермическим эффектом для расчета кинетических параметров процесса теплопоглощения [15].

ние теплового процесса по аналогии с химической реакцией можно записать в общем виде следующим образом:

$$d\alpha/dt = K(T)(1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где α — степень конверсии, n — порядок реакции, $K(T)$ — константа скорости. При этом по уравнению Аррениуса

$$K(T) = A \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель и Q — энергия активации процесса, R — газовая постоянная.

В ДСК роль переменной α выполняет отношение $\Delta H_t/\Delta H_0$; ΔH_t — теплота процесса, выделившаяся за время t в температурном диапазоне от T_0 до T_t (отвечает заштрихованной площади пика на рис. 3), а ΔH_0 — общий эндотермический эффект процесса (площадь всего пика). Скорость конверсии $d\alpha/dt$ в уравнении (1) эквивалентна тепловому потоку dH/dt , нормированному на общую теплоту процесса ΔH_0 , т. е.

$$(1/\Delta H_0) \cdot dH/dt = K(T) \cdot (1 - \Delta H_t/\Delta H_0)^n. \quad (3)$$

Приведенное соотношение позволяет по экспериментальной кривой ДСК (известным dH/dt , ΔH_t и ΔH_0), подбирая значения n , определить зависимость $K(T)$, отвечающую линейному характеру в аррениусовских координатах $\ln K - 1/T$. Далее по этой зависимости определяется энергия активации Q по соотношению $Q = -Rd \ln K/d(1/T)$. В этом случае прямая $\ln K(1/T)$ отсекает на оси ординат отрезок, равный A . Данная методика расчета кинетических параметров пригодна для описания многостадийного процесса, каждая из стадий которого подчиняется соотношению (2).

Оказалось, что как для деформированных, так и для закаленных образцов C_{60} эндотермический эффект λ -пика таков, что не удается подобрать параметр n , при котором сохраняется линейная зависимость $\ln K(1/T)$ во всем температурном диапазоне теплового эффекта. Этот результат вполне согласуется с данными, полученными выше, поскольку λ -пик отвечает равновесному термодинамическому переходу. В то же время для "закалочного" эффекта, как это видно из рис. 4, для закаленных как

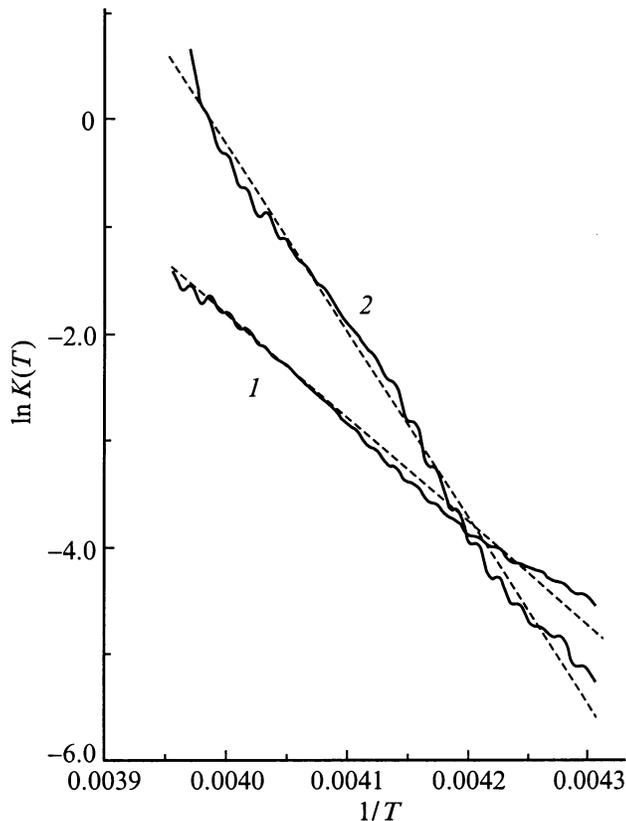


Рис. 4. Зависимость констант скорости $K(T)$ от температуры необратимого "закалочного" эндотермического процесса в закаленных недеформированном (1) и деформированном (2) кристаллах фуллерена C_{60} .

деформированных, так и недеформированных образцов C_{60} можно подобрать соответствующие коэффициенты $n_1 = 1.26$ и $n_2 = 1.12$, при которых зависимости $\ln K(1/T)$ во всем температурном диапазоне тепловых эффектов линейны. Другие коэффициенты для этих линейных зависимостей закаленного и деформированного образцов оказались равны $\ln A_1 = 36.9$; $Q_1 = 0.85$ eV и $\ln A_2 = 68.9$; $Q_2 = 1.52$ eV соответственно.

Полученные значения энергии активации для закаленного образца (Q_1) сопоставимы с величиной $q(0.6 \pm 0.2)$ eV, полученной выше по другой методике испытания и расчета, а для деформированного (Q_2) — существенно выше. Фактор кооперативности, равный отношению полученных величин энергии активации к энергии активации аррениусовского процесса ($Q = 0.3$ eV), для закаленного C_{60} равен $z = 2-2.8$, а для деформированного — 5. Этот результат вполне согласуется с соотношением $z = 4 \pm 1$, приведенным выше, которое характерно для органических и неорганических стекол.

Как известно [20], порядок реакции или коэффициент n характеризует механизм протекания процесса или химической реакции. Например, реакцией, близкой к первому порядку ($n \sim 1$), является одностадийная реакция радиоактивного распада. В более сложных случаях, когда

процесс или реакция имеют несколько стадий, порядок реакции может быть также близким к первому, если первичной стадией является реакция первого порядка. Для закаленного и деформированного образцов C_{60} порядок реакции или процесса релаксации энthalпии также близок к первому ($n_2 = 1.12$ и $n_1 = 1.26$ соответственно). В качестве первичной стадии кооперативного процесса в данном случае можно рассматривать переход молекулы C_{60} из одного метастабильного положения равновесия в другое, т.е. смену ориентаций ($h-p$). Этот элементарный акт влечет за собой следующие стадии в виде последовательности из нескольких ориентационных переходов близлежащих молекул. Число этих событий определяется фактором кооперативности z .

Фактор кооперативности связан со структурными образованиями в стеклах. Для органических и неорганических стекол величина z соответствует координационному числу укладки цепей в первой координационной сфере межмолекулярной "решетки" и масштабу областей ближнего порядка [15]. В кристаллах фуллерена каждому узлу ПК решетки соответствует тетраэдр, образованный четырьмя молекулами C_{60} с фиксированными ориентациями [2,21], т.е. параметр кооперативности для C_{60} составляет величину, близкую к количеству молекул C_{60} в тетраэдре. Данное обстоятельство позволяет предположить, что закалочные дефекты представляют собой локальные образования, состоящие из 3-5 молекул C_{60} , которые находятся в состоянии метастабильного ориентационного положения равновесия и принадлежат одному или нескольким соприкасающимся тетраэдрам.

Таким образом, на основании полученных в настоящей работе данных можно сделать вывод, что кинетика "закалочного" эффекта носит кооперативный характер. Кинетическими единицами этого кооперативного процесса или "закалочными" дефектами являются локальные образования, сопоставимые по размеру с тетраэдрами в ПК решетке кристалла фуллерена.

Список литературы

- [1] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев. ФТТ **38**, 7, 2214 (1996).
- [2] M.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides. Europhys. Lett. **18**, 219 (1992).
- [3] В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **41**, 3, 550 (1999).
- [4] W. Schranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. **71**, 10, 1561 (1993).
- [5] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. **69**, 26, 3774 (1992).
- [6] J.D. Axe, S.C. Moss, D.A. Neumann. In: Solid State Physics / Ed. by H. Ehrenreich, F. Spaepen. Acad. Press, N.Y. (1994). V. 48. P. 150.
- [7] В.М. Егоров, В.В. Шпейзман, И.Н. Кременская. Письма в ЖТФ **19**, 19, 49 (1993).
- [8] В.М. Егоров, И.Н. Кременская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **37**, 11, 3493 (1995).

- [9] C. Moinihan, A. Eastel, J. Wilder. *J. Phys. Chem.* **78**, 2673 (1974).
- [10] K. Illers. *Europ. Polym. J.* **10**, 911 (1974).
- [11] A.M. Rao, P.C. Eklund, V.D. Venkateswaran, J. Tucker, M.A. Duncan, G.M. Bendele, P.W. Stephens, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Núñez-Regueiro, I.O. Bashkin, E.G. Ponyatovsky, A.P. Morovsky. *Appl. Phys.* **64A**, 2, 231 (1997).
- [12] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. *ФТТ* **40**, 6, 1178 (1998).
- [13] R.C. Yu, N. Tea, M.B. Salamon, D. Lorents, R. Malhotra. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 13, 2050 (1992).
- [14] В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко. *ФНТ* **22**, 3, 337 (1996).
- [15] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*. Ellis Horwood, N.Y. (1993). 254 p.
- [16] E. Bueche. *J. Chem. Phys.* **24**, 2, 418 (1956).
- [17] Ю.Я. Готлиб. *ФТТ* **6**, 10, 2938 (1964).
- [18] E. Donth. *Glasubergang*. Akademie Verlag, Berlin (1981). P. 202.
- [19] Ю.А. Емельянов, В.А. Берштейн. *Физика и химия стекла* **11**, 4, 429 (1985).
- [20] Л. Полинг. *Общая химия*. Мир, М. (1974). 846 с.
- [21] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanov, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, jr., A.B. Smith III, D.E. Cox. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).