

О свойствах ГЦК-фуллеритов

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

E-mail: mahmag@iwt.ru

(Поступила в Редакцию 27 мая 2004 г.)

Обнаружена корреляция между массой молекулы фуллерена C_{nc} и такими свойствами ГЦК-фуллеритов, как энергия сублимации, расстояние между центрами ближайших молекул, параметр Грюнайзена, модуль сжатия при нулевых давлении и температуре. На основе данных корреляционных зависимостей восстановлены параметры парного потенциала типа Ми–Леннарда–Джонса для межфуллеренного взаимодействия в ГЦК-фуллеритах. Полученные параметры потенциала апробированы при расчете различных свойств фуллеритов. Расчеты указывают на то, что при $nc \leq 15-20$ кристаллы фуллеритов C_{nc} неустойчивы. Оценены параметры тройной и критической точек фуллеренов. Изучена эволюция параметров потенциала и различных свойств при изменении молекулярной массы фуллерена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-33301).

Кристаллы фуллеритов образованы из сферических молекул углерода C_{nc} — фуллеренов с различной молекулярной массой: от $nc = 24$ до 96. Самым распространенным и поэтому наиболее изученным является бакминстерфуллерен C_{60} , который состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников, образующих усеченный икосаэдр [1–7]. Однако даже для C_{60} до сих пор нет единого мнения о параметрах парного потенциала межфуллеритного взаимодействия. Дело в том, что экспериментальные данные, на основе которых оценивают потенциальные параметры для ГЦК- C_{60} (масса молекулы $m_{60} = 720.66$ a.m.u.), крайне противоречивы. Например, для температуры Дебая данные колеблются от $\Theta_{\min} = 37$ К до $\Theta_{\max} = 180$ К [2,3], для параметра Грюнайзена — от $\gamma_{\min} = 1.4$ до $\gamma_{\max} = 9.15$ [4], энергия сублимации $L_{00} = 161-189$ kJ/mol [5]; изотермический модуль сжатия при атмосферном давлении и комнатной температуре B_0 составляет от 10.3 [3] до 18.1 GPa [7]. Что касается старших и младших фуллеренов, то для них картина еще более расплывчата ввиду трудностей реализации эксперимента. В связи с этим в данной работе изучена корреляция параметров потенциала парного взаимодействия фуллеренов C_{nc} с их молекулярной массой (nc) в интервале $20 \leq nc \leq 120$ и исходя из полученных результатов определена эволюция различных свойств ГЦК-фуллеритов при изменении молекулярной массы фуллерена C_{nc} .

1. Определение параметров межфуллеренного потенциала

Представим межмолекулярное парное взаимодействие фуллеренов C_{nc} в виде потенциала Ми–Леннарда–Джонса [8–11]

$$\varphi(r) = [D/(b-a)] [a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]. \quad (1)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала.

Для самосогласованного определения всех четырех параметров потенциала (1) предлагались разные методы, обзор которых представлен в [8,9]. Фуллериты, как это показано в работе [11], являются классическими ван-дер-ваальсовыми молекулярными кристаллами, у которых параметр де-Бура очень мал. Например, для молекулы C_{60} параметр де-Бура в 20 раз меньше, чем для ксенона: $\Lambda_B(C_{60}) \cong 0.003 \ll \Lambda_B(\text{Xe}) \cong 0.06$. Поэтому энергией нулевых колебаний решетки фуллерита можно пренебречь. Кроме того, ввиду большого размера молекулы и короткодействующего ван-дер-ваальсовского характера химической связи для фуллеритов с хорошей точностью будет выполняться приближение взаимодействия только ближайших соседей. Исходя из этого, параметры потенциала для фуллеритов можно определить

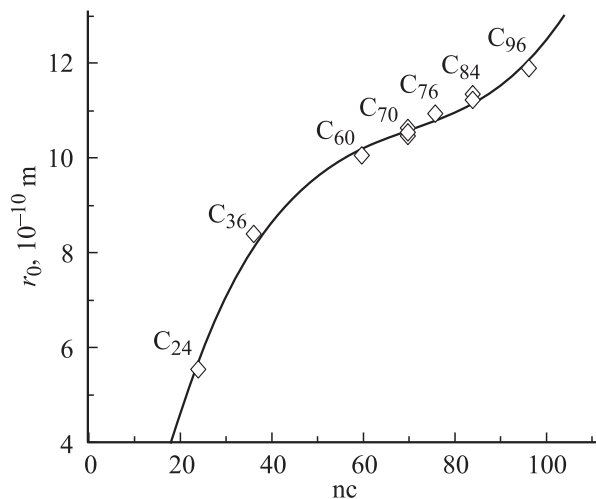


Рис. 1. Зависимость расстояния между центрами ближайших молекул C_{nc} в фуллеритах r_0 (при $T = 0$ К и $P = 0$) от nc — числа атомов углерода в молекуле фуллерена C_{nc} . Сплошная линия — аппроксимация (с коэффициентом корреляции $R_{\text{corr}} = 0.9902$) данных табл. 1 полиномом вида $r_0 = -3.23603 + 0.5174 nc - 0.00682 nc^2 + 3.21409 \cdot 10^{-5} nc^3$.

Таблица 1. Данные различных работ, использованные при построении зависимостей (2) для фуллеритов C_{nc} с кубической решеткой ($1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$, $1 \text{ kJ/mol} = 120.27323 \text{ K}$, $1 \text{ cal/mol} = 0.43393 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 6.9524 \cdot 10^{-24} \text{ J}$, $1 \text{ a.m.u.} = (10^3 N_A)^{-1} = 1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

C_{nc}	m_{nc} , a.m.u.	L_{00} , kJ/mol	r_0 или c_{00} , 10^{-10} m	γ_{00} [12]	B_{00} , GPa [12]
C_{24}^* (ПКУ)	288.26		5.545 [14]		
C_{36}^* (ГЦК)	432.40	121 [13]	8.4 [12,13]		
C_{60} (ГЦК)	720.66	175 [5]	10.02 [15], 10.04 [12,13]	8.4	16.2
C_{70} (ГЦК)	840.77		10.47 [16], 10.53 [17], 10.588 [16], 10.61 [1,15]		
C_{76} (ГЦК)	912.84		10.943 [18], 10.946 [12,13]	9.2	17.1
C_{84} (ГЦК)	1008.92		11.24 [15], 11.357 [12,13]	9.6	17.5
C_{96}^* (ГЦК)	1153.06	238 [13]	11.9 [12,13]		

* Фуллерит пока не получен, но его получение прогнозируется [13,14].

Таблица 2. Значения физических величин при $T = 0 \text{ K}$ и $P = 0$ и параметров потенциала, рассчитанных по формулам (3) и (4), для фуллеритов C_{nc} с кубической решеткой

C_{nc}	L_{00} , kJ/mol (3)	γ_{00} (3)	B_{00} , GPa (3)	D/k_b , K (4)	r_0 , Å (3)	b (4)	a (4)	B'_{00} (5)	Θ_{00} , K (6)
C_{24} (ПКУ)	90.4	6.6	13.7	1812.16	5.698	37.6	2.86	15.49	43.01
C_{36} (ГЦК)	121	7.2	14.6	2425.60	8.051	41.2	5.86	17.69	63.34
C_{60} (ГЦК)	175	8.4	16.2	3508.21	10.198	48.4	7.77	20.73	58.75
C_{70} (ГЦК)	195	8.9	16.8	3902.53	10.588	51.4	7.63	21.68	55.98
C_{76} (ГЦК)	206	9.2	17.1	4123.08	10.803	53.2	7.55	22.25	54.56
C_{84} (ГЦК)	219	9.6	17.5	4398.46	11.154	55.6	7.63	23.08	53.19
C_{96} (ГЦК)	238	10.2	18.1	4771.45	12.018	59.2	8.51	24.57	52.61

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения, которые точно совпадают с теми, по которым строился полином из (3) (см. табл. 1).

из выражений [9]

$$r_0 = c_{00}, \quad D = L_{00}(N_A k_n / 2),$$

$$b = 6\gamma_{00} - 2, \quad a = (3\pi r_0^3) B_{00} / (k_y k_n D b). \quad (2)$$

Здесь c — расстояние между центрами ближайших молекул в решетке, N_A — число Авогадро, k_n и k_y — координационное число и коэффициент упаковки структуры кристалла, индекс 00 означает, что величина определена при нулевых значениях давления P и температуры T .

Был проведен анализ имеющихся в литературе [5,12–18] сведений о значениях L_{00} , r_0 (или c_{00}), γ_{00} и B_{00} для различных фуллеритов с кубической структурой, которые представлены в табл. 1. Обнаружено, что все эти параметры возрастают с ростом числа атомов углерода nc в молекуле фуллерена C_{nc} (рис. 1)

$$L_{00} [\text{kJ/mol}] = 22 + 3.05 nc - 0.00833 nc^2, \quad R_{\text{corr}} = 1,$$

$$r_0 [10^{-10} \text{ m}] = -3.23603 + 0.5174 nc - 0.00682 nc^2$$

$$+ 3.21409 \cdot 10^{-5} nc^3, \quad R_{\text{corr}} = 0.9902,$$

$$\gamma_{00} = 5.4 + 0.005 nc, \quad R_{\text{corr}} = 1,$$

$$B_{00} [\text{GPa}] = 11.6375 + 0.09167 nc$$

$$- 2.60417 \cdot 10^{-4} nc^2, \quad R_{\text{corr}} = 1, \quad (3)$$

где R_{corr} — коэффициент корреляции полиномиальной зависимости. На рис. 1 представлена наиболее сложная

зависимость: $r_0(nc)$. Остальные точно соответствуют данным табл. 1.

Выражения (3) позволили получить для параметров потенциала (1) следующие полиномиальные зависимости от величины nc (здесь k_b — постоянная Больцмана):

$$D/k_b [\text{K}] = 441 + 61.1388 nc - 0.167 nc^2,$$

$$b = 30.4 + 0.03 nc,$$

$$a = 76.817(r_0 [10^{-10} \text{ m}])^3 B_{00} [\text{GPa}] / \{b(D/k_b) [\text{K}]\}. \quad (4)$$

Рассчитанные таким образом значения представлены в табл. 2.

2. Апробация параметров потенциала для фуллеритов

Отметим, что полученные значения параметров потенциала для C_{60} хорошо согласуются с результатами работы [10], где для расчетов термодинамических свойств ГЦК- C_{60} был использован потенциал (1) с параметрами $r_0 = 10.04 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $D/k_b = 3218.4 \text{ K}$, $b = 43$, $a = 9$. Данные параметры были получены при аппроксимации потенциала Жирифалько [4] потенциалом Ми–Леннарда–Джонса (1). Потенциал, полученный в [10], в дальнейшем был использован в работе [11] и показал хорошие результаты при расчетах свойств ГЦК- C_{60} .

Таблица 3. Значения физических величин, рассчитанные на основе параметров потенциала, представленных полиномами (3), (4) и в табл. 2, для фуллеритов C_{nc} с кубической решеткой (для ГЦК $k_n = 12$, $k_y = 0.7405$; следовательно, $\xi_n = 9/k_n = 0.75$, $\alpha_s = (\pi/6k_y)^{2/3} = 0.7937$; для простой кубической упаковки (ПКУ): $k_n = 6$, $k_y = \pi/6 = 0.5236$, $\xi_n = 1.5$, $\alpha_s = 1$)

C_{nc}	ω_{0l} , m/s (7)*	ω_{0r} , m/s (7)**	$\alpha_p(T \gg \Theta)$, 10^{-6} , K^{-1} (8)	E_v , eV (9)***	E_d , eV (10)***	$\sigma(100)_0$, mJ/m ² (11)	$\sigma(111)_0$, mJ/m ² (11)****
C_{24} (ПКУ)	1738	929	304.1	0.72–0.72	1.01–1.01	38.52	
C_{36} (ГЦК)	3482	1860	55.2	2.33–2.34	5.19–5.22	65.08	53.36
C_{60} (ГЦК)	4050	2165	28.6	5.36–5.39	11.95–12.00	58.67	50.81
C_{70} (ГЦК)	4037	2158	26.1	6.13–6.15	13.65–13.70	60.55	52.44
C_{76} (ГЦК)	4031	2155	25.0	6.58–6.60	14.66–14.71	61.45	53.22
C_{84} (ГЦК)	4069	2175	23.0	7.37–7.39	16.41–16.49	61.50	53.26
C_{96} (ГЦК)	4321	2310	19.1	9.56–9.59	21.31–21.38	57.46	49.76

* При расчете продольной скорости звука ω_{0l} величину коэффициента Пуассона при $T = 0$ К и $P = 0$ брали из [6] ($\mu = 0.3$ (C_{60})) и полагали, что данный параметр одинаков для всех фуллеритов (как это наблюдается для кристаллов инертных газов, см. стр. 368 в [28]).

** Расчет произведен по формуле (см. стр. 125 в [29]) $\omega_r = \omega_l[(1 - 2\mu)/2(1 - \mu)]^{1/2}$, т.е. при $\mu = 0.3$ имеем $\omega_r = \omega_l/1.8708$.

*** Первое значение рассчитано при $T = 200$ К, второе соответствует высокотемпературному пределу $T \gg \Theta$, где $f_y = 1$ (см. (8)).

**** Величина $\sigma(111)$ определена из $\sigma(100)$ по формуле [30] $\sigma(111) = (3^{1/2}/2)\sigma(100)$, справедливой для ГЦК-структуры.

Полученное значение глубины потенциала для C_{60} хорошо укладывается в интервал значений для энергии связи двух молекул бакминстерфуллерена, экспериментально либо теоретически оцененной различными авторами (см. обзор в [19]):

$$2785 \text{ К} = 0.24 \text{ eV} \leq D/k_b(C_{60}) \leq 0.4 \text{ eV} = 4641.6 \text{ К}.$$

С помощью приведенных в табл. 2 значений параметров потенциала были рассчитаны следующие измеримые в эксперименте величины.

1) Производная модуля сжатия при $T = 0$ К и $P = 0$ рассчитана по формуле [8,9]

$$B'_{00} = [dB_{T=0}(P)/dP]_{P=0} = 2 + (a + b)/3. \quad (5)$$

2) Температура Дебая при $T = 0$ К и $P = 0$ (т.е. $c = r_0$) получена по формуле [20]

$$\Theta_{00} = A_w \xi_n \{ -1 + [1 + (8D/k_b A_w \xi_n^2)]^{1/2} \}, \quad (6)$$

где введены обозначения

$$A_w = K_R [5k_n ab(b + 1)/144(b - a)] (r_0/c)^{b+2},$$

$$K_R = \hbar^2/k_b r_0^2 m_{nc}, \quad \xi_n = 9/k_n.$$

Здесь \hbar — постоянная Планка, $m_{nc} = m(C_1)$ нс = 12.011 нс [a.m.u.] — масса молекулы C_{nc} .

3) Продольная скорость звука при $T = 0$ К и $P = 0$ рассчитана по формуле [21]

$$\begin{aligned} \omega_{0l} &= [3B_{00}V_{00}(1 - \mu)/N_A m_{nc}(1 + \mu)]^{1/2} \\ &= [k_n abD(1 - \mu)/6m_{nc}(1 + \mu)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (7)$$

где μ — коэффициент Пуассона, $V_{00} = \pi N_A r_0^3/6k_y$ — молярный объем при $P = 0$ и $T = 0$ К.

4) Коэффициент теплового расширения при $T \gg \Theta$ и $P = 0$ вычислен по формуле [22]

$$\begin{aligned} \alpha_p(T \gg \Theta) &= (\gamma C_v/BV)_{T=\infty} \cong 3k_b N_A \gamma_0/B_{00}V_{00} \\ &= 54\gamma_0 k_b/k_n abD, \end{aligned} \quad (8)$$

при этом полагалось, что произведение BV слабо меняется с температурой при $P = 0$ [23].

5) Энтальпия образования моновакансии рассчитывалась по формуле [24,25]

$$E_v = (m_{nc}/k_n) f_y (3ck_b \Theta_{00}/8\hbar)^2. \quad (9)$$

Заметим, что здесь речь идет об энергии, необходимой для ухода фуллерена как целого сферического объекта из узла ГЦК-решетки и перехода его на поверхность. Функция f_y учитывает роль нулевых колебаний в реализации активационного процесса и имеет температурную зависимость вида

$$f_y = (2/y) [1 - \exp(-y)] / [1 + \exp(-y)], \quad y = 3\Theta_{00}/4T.$$

Легко видеть, что при $T/\Theta_{00} > 1.5$ (классическая область, где ролью нулевых колебаний можно пренебречь) для функции f_y можно принять $f_y \cong 1$. Но при $T/\Theta_{00} < 0.3$ (когда квантовые эффекты становятся определяющими) имеет уже линейную зависимость $f_y \cong 8T/3\Theta_{00}$.

6) Энтальпия активации самодиффузии была вычислена по формуле [24,25]

$$E_d = (3/8k_y^{2/3}) m_{nc} f_y (3ck_b \Theta_{00}/4\pi\hbar)^2. \quad (10)$$

Здесь речь идет о миграции фуллерена как целого недеформируемого сферического объекта. При этом для того чтобы выявить изменение функций $E_v(T)$ и $E_d(T)$ при изменении температуры, данные функции были рассчитаны при $T = 200$ К и при $T \gg \Theta_{00}$ (когда $f_y = 1$).

7) Удельная поверхностная энергия грани (100) при $T = 0$ К и $P = 0$ (т.е. $c = r_0$) рассчитана по формуле [26]

$$\sigma(100)_0 = (1/c^2 \alpha_s) \{ (k_n D/12) - [3k_b \Theta_{00}^2/32(\Theta_{00} + A_w \xi_n)] \},$$

$$\alpha_s = (\pi/6k_y)^{2/3}. \quad (11)$$

Температура Дебая, определенная с помощью полученного потенциала, хорошо совпадает с последними экспериментальными данными: $\Theta_{00}(\text{ГЦК-С}_{60}) = 55$ К [3,27]. Значения скорости звука (при $T = 0$ К и $P = 0$), представленные в табл. 3, хорошо согласуются с экспериментальными данными для ГЦК-С₆₀ из работы [6]: ω_{0l} составляет от 4130 м/с (для направления $\langle 111 \rangle$) до 3550 м/с (для $\langle 100 \rangle$) и $\omega_{0r} = 1920$ м/с (для направления $\langle 111 \rangle$). Высокотемпературное значение коэффициента теплового расширения из табл. 3 хорошо согласуется с теоретическими оценками данной величины для ГЦК-С₆₀ из работ [10,12]: $\alpha_p(T = 1000 \text{ К}) = (2-4) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Причем в [12] величина $\alpha_p(T \gg \Theta)$, так же как и в табл. 3, убывала с ростом величины nc от 60 до 84. Значение производной модуля сжатия по давлению хорошо согласуется с теоретическими оценками данного параметра из работы [31]: $B'_{00}(\text{ГЦК-С}_{60}) = 16.5-18.5$. Данные сравнения с имеющимися в литературе оценками подтвердили корректность метода определения параметров потенциала (1).

3. Обсуждение полученных результатов и прогнозы

Анализ полученных зависимостей и приведенных в табл. 2 и 3 параметров позволил сделать следующие выводы и прогнозы.

1) Величины L_{00} , γ_{00} , B_{00} , D , r_0 , b , B'_{00} монотонно возрастают с ростом значения nc от 15 до 120, т.е. с ростом молекулярной массы фуллерена от $m_{15} = 180.165$ а.м.у. до $m_{120} = 1441.32$ а.м.у. (см. выражения (3), (4) и рис. 1).

2) Степень дальности действия потенциала для интервала $40 \leq nc \leq 90$ изменяется в очень узком промежутке: $a = 7-8$ (рис. 2), что указывает на ван-дер-ваальсовский характер взаимодействия [8,28]. Но при $nc \leq 29$ наблюдается $a \leq 4$, что указывает на возможный переход к ковалентному характеру связи молекул [9]. Этот же вывод был сделан в работе [14] для фуллерита С₂₄. Причем, как видно из рис. 2, при $nc \leq 17$ наблюдается $a \leq 1$, что указывает на неустойчивость системы.

3) Скорость звука при $T = 0$ К и $P = 0$ (как ω_{0l} , так и ω_{0r}) для $50 \leq nc \leq 90$ практически постоянна и лежит в интервале $3890 \leq \omega_{0l} \leq 4120$ м/с (рис. 3) и $2130 \leq \omega_{0r} \leq 2200$ м/с. Это свидетельствует о том, что в этом интервале nc рост модуля упругости компенсируется ростом плотности $\rho = m_{nc}/V_{00}$ (см. (7)). Но при $nc < 35$ скорость звука резко убывает с уменьшением значения nc , что указывает на аномальное уменьшение модуля упругости.

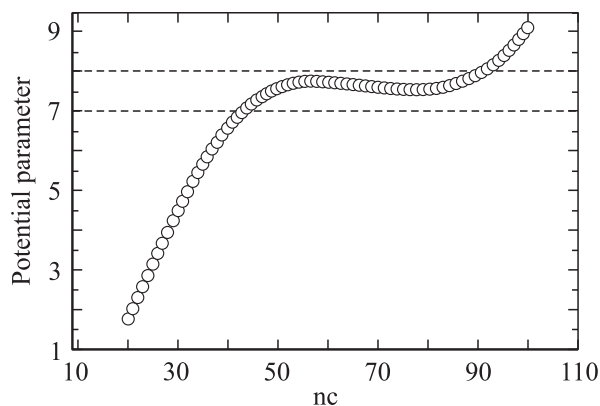


Рис. 2. Зависимость параметра дальности действия межфуллеренного потенциала (1) для ГЦК-фуллеритов от числа атомов углерода в фуллерене С_{nc}. Расчет выполнен при использовании полиномов (3) и (4). При массе фуллерена $40 \leq nc \leq 90$ значение параметра дальности действия лежит в узком интервале $7 \leq a \leq 8$.

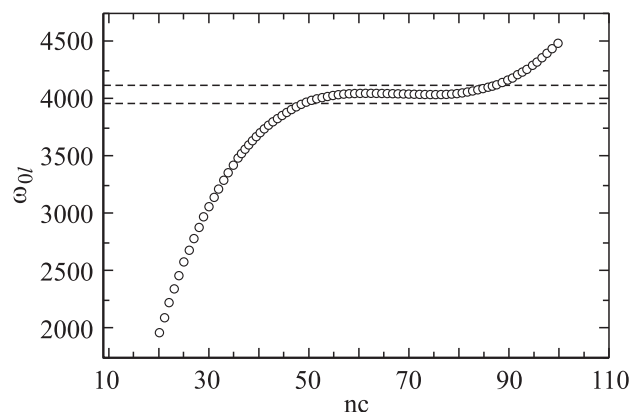


Рис. 3. Зависимость продольной скорости звука в ГЦК-фуллеритах ω_{0l} (при $T = 0$ К и $P = 0$) от числа атомов углерода в фуллерене С_{nc}. Расчет выполнен по формуле (7) при использовании полиномов (3) и (4). При массе фуллерена $50 \leq nc \leq 90$ значение скорости звука лежит в узком интервале $3980 \leq \omega_{0l} \leq 4120$ м/с.

4) Удельная поверхностная энергия фуллерита ГЦК-С_{nc} при $T = 0$ К и $P = 0$ для молекулярных масс из области $37 \leq nc \leq 97$ изменяется в узком интервале значений: $56 \leq \sigma(100)_0 \leq 63 \text{ мДж/м}^2$ (рис. 4); $49 \leq \sigma(111)_0 \leq 55 \text{ мДж/м}^2$. Но при $nc \leq 30$ поверхностная энергия резко возрастает с уменьшением nc .

5) Температура Дебая при $T = 0$ К и $P = 0$ для $20 \leq nc \leq 110$ изменяется волнообразно в пределах от $\Theta_{00}(\text{С}_{36}) = 63.34$ К — максимум — до $\Theta_{00}(\text{С}_{93}) = 52.57$ К — минимум (рис. 5).

6) Коэффициент теплового расширения (при $T \gg \Theta$ и $P = 0$) в интервале $45 \leq nc \leq 95$ изменяется в пределах $3.6 \cdot 10^{-5} \leq \alpha_p(T \gg \Theta) \leq 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ (рис. 6). Но при $nc < 20$ происходит резкий рост величины $\alpha(T \gg \Theta)$ при уменьшении молекулярной массы, что указывает на нестабильность системы.

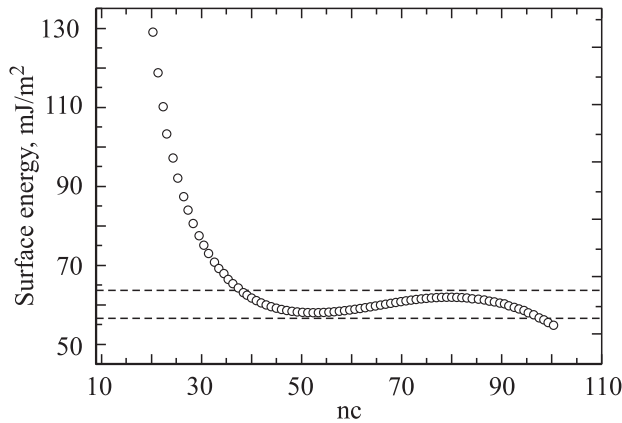


Рис. 4. Зависимость удельной поверхностной энергии ГЦК-фуллеритов (при $T = 0$ К и $P = 0$) от числа атомов углерода в фуллерене C_{n_c} . Расчет выполнен по формуле (11) при использовании полиномов (3) и (4). При массе фуллерена $37 \leq n_c \leq 97$ значение поверхностной энергии лежит в интервале $56 \leq \sigma(100)_0 \leq 63$ мДж/м².

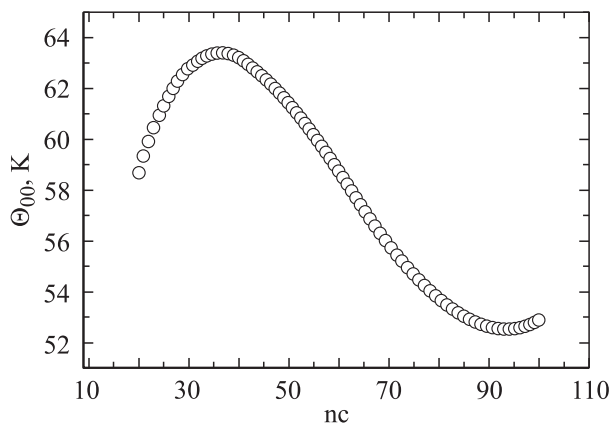


Рис. 5. Зависимость температуры Дебая ГЦК-фуллеритов Θ_{00} от числа атомов углерода в фуллерене C_{n_c} . Расчет выполнен по формуле (6) при использовании полиномов (3) и (4). При $n_c = 36$ температура Дебая имеет максимум $\Theta_{00}(C_{36}) = 63.34$ Кб а при $n_c = 93$ — минимум $\Theta_{00}(C_{93}) = 52.57$ К.

7) Энергия образования моновакансии E_v , энергия самодиффузии E_d и энергия миграции $E_m = E_d - E_v$ фуллерена C_{n_c} в ГЦК-фуллеритах до $n_c \leq 100$ возрастают с ростом величины n_c почти линейно. Но при $n_c \geq 110$ рост указанных функций резко увеличивается (рис. 7). Расчеты указывают на высокую стабильность ГЦК-решетки фуллеритов при $n_c > 40$, так как энергии образования моновакансии и самодиффузии фуллерена (как целого недеформируемого сферического объекта) в ГЦК-фуллерите оказываются больше (за счет большого значения массы и размера молекулы), чем энергии образования моновакансии и самодиффузии атома углерода в алмазе. Но при $n_c \leq 20$ аномально малые величины активационных параметров указывают на неустойчивость системы.

8) Поскольку глубина потенциальной ямы с ростом n_c монотонно увеличивается, следует ожидать, что и температура плавления T_m , и температуры полиморфных переходов при атмосферном давлении для ГЦК-фуллерита будут монотонно повышаться с ростом молекулярной массы фуллерена. Этот же вывод можно сделать при учете феноменологических соотношений $T_m = \text{const}(g)(D/k_b)$ [19,30], $\alpha_p(T \gg \Theta)T_m = \text{const}(a)$ [22], $E_v/k_b T_m = \text{const}(v)$ [32], $E_d/k_b T_m = \text{const}(d)$ [33], где численные постоянные различны в каждом соотношении.

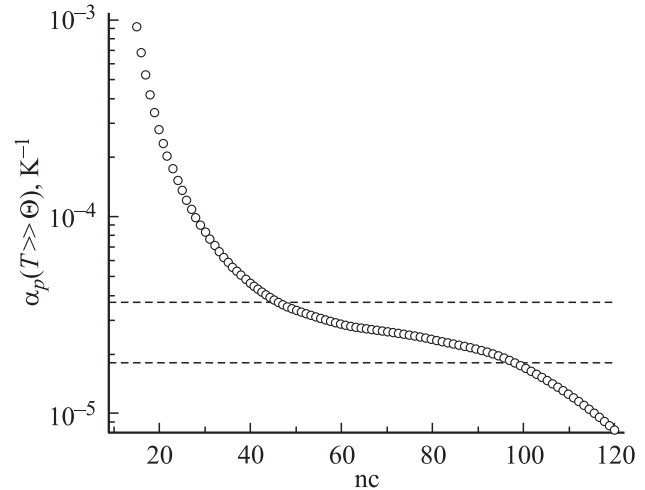


Рис. 6. Зависимость коэффициента теплового расширения ГЦК-фуллерита α_p (при $T \gg \Theta$ и $P = 0$) от числа атомов углерода в фуллерене C_{n_c} . Расчет выполнен по формуле (8) при использовании полиномов (3) и (4). При массе фуллерена $45 \leq n_c \leq 95$ значение коэффициента теплового расширения лежит в интервале $3.6 \cdot 10^{-5} \leq \alpha_p(T \gg \Theta) \leq 2.0 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹.

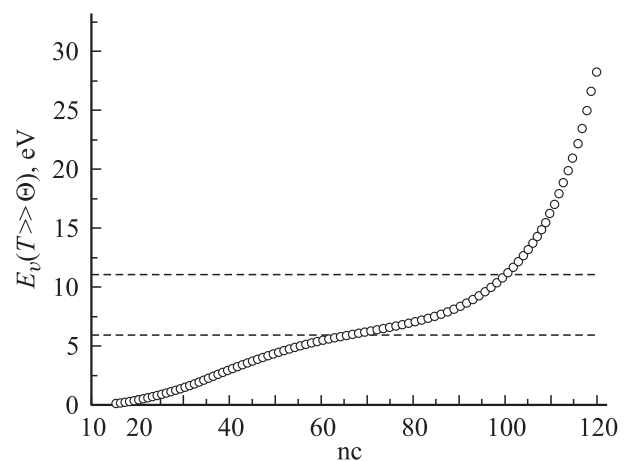


Рис. 7. Зависимость энергии образования вакансии E_v (при $T \gg \Theta$ и $P = 0$) в ГЦК-фуллерите от числа атомов углерода в фуллерене C_{n_c} . Расчет выполнен по формуле (9) при использовании полиномов (3) и (4). До $n_c \leq 100$ энергия образования вакансии увеличивается почти линейно, а при $n_c > 110$ она резко возрастает.

9) Величины скрытой теплоты фазовых переходов первого рода при атмосферном давлении, как правило, изменяются пропорционально энергии сублимации кристалла [8,30]. В связи с этим следует ожидать увеличения как молярной энтальпии полиморфных фазовых переходов, так и скрытой теплоты плавления фуллерита C_{nc} с ростом величины nc .

10) Большая величина B'_{00} для фуллерита указывает на возможность достижения с ростом давления ультратвердого состояния [34], когда модуль всестороннего сжатия фуллерита $B_{0P} = B_{00} + PB'_{00}$ становится больше, чем у алмаза (443 ГПа [9,34]). Используя данные табл. 2, легко оценить давление, выше которого это состояние может наблюдаться для ГЦК- C_{60} : $P = [B_{0P}(C\text{-diam}) - B_{00}(C_{60})]/B'_{00}(C_{60}) = (443 - 16.2)/20.73 = 21.34$ ГПа. Это отлично согласуется с оценками работы [34]: линейная экстраполяция приведенных там фазовых P - T -линий к $T = 0$ дает $P \approx 21$ – 23 ГПа. Причем, как следует из табл. 3, ультратвердое состояние должно достигаться с ростом nc при более низких давлениях. Однако, как показали эксперименты [35], при высоких давлениях и температурах ($P \geq 8$ – 12 ГПа и $T \geq 400$ К) происходит необратимое разрушение полых молекул C_{60} с образованием упорядоченных или разупорядоченных фаз на основе либо атомарного углерода, либо ковалентно связанных структур из фрагментов разрушенных фуллеритов: димеров $(C_{60})_2$, одно-, двух- или трехмерных полимеров. Таким образом, с ростом nc наряду с уменьшением давления, необходимого для перехода в ультратвердое состояние, будет уменьшаться и давление, при котором полые молекулы фуллерена C_{nc} начинают разрушаться.

11) Поскольку температура, молярный объем и давление в точке фазового перехода (для тройной, критической точки либо точки полиморфного фазового перехода), как правило, изменяются пропорционально параметрам потенциала взаимодействия молекул [8,19,30,36]: $T_f \sim D/k_b$, $V_f \sim r_0^3$, $P_f \sim D/r_0^3$, следует ожидать увеличения значений T_f и V_f и уменьшения величины P_f с ростом молекулярной массы фуллерена. При этом предполагается, что твердая, жидкая и газовая фазы фуллеренов состоят из целых недеформируемых сферических мономеров, т.е. молекулы фуллеренов C_{nc} при этих температурах и давлениях не разрушаются и их потенциал взаимодействия не изменяется.

12) Результаты, представленные на рис. 1–3, 6, 7, указывают на то, что при $nc \leq 15$ – 20 кристаллы фуллеритов C_{nc} неустойчивы. Это согласуется с результатами работы [14], где данный вывод был сделан на основании геометрического моделирования фуллеритов. Это также согласуется с результатами работы [37], где с помощью сложного потенциала Бреннера были рассчитаны энергетические параметры различных структур, которые могут быть образованы из nc молекул углерода. В [37] было обнаружено, что при $nc \leq 4$ наиболее устойчивы линейные углеродные кластеры, при $5 \leq nc \leq 17$ — двумерные углеродные монокольца, и только при $nc \geq 18$

наиболее устойчивы фуллереноподобные кластеры, причем высокосимметричные устойчивые фуллерены в интервале $18 \leq nc \leq 71$ наблюдаются только при $nc = 20, 24, 28, 36, 50, 60$ и 70 .

4. Оценка параметров тройной и критической точек методом скейлинга

Полученные параметры потенциала могут быть использованы для экспресс-оценки параметров тройной и критической точек фазового перехода жидкость–пар. Для этого можно использовать процедуру скейлинга [19,30,36], в которой из параметров потенциала (1) образуют „естественные единицы“ (или скейлинговые параметры): r_0 — естественная единица длины, D — естественная единица энергии. Тогда для естественных единиц молярного объема, массовой плотности, температуры, давления и поверхностного натяжения соответственно имеем $V_{sc} = N_A r_0^3$, $\rho_{sc} = m/r_0^3$, $T_{sc} = D/k_b$, $P_{sc} = D/r_0^3$, $\sigma_{sc} = D/r_0^3$. Для веществ определенного класса зависимости различных свойств универсальным образом выражаются через характеризующие вещество естественные единицы. Например, параметры критической точки для инертных газов в естественных единицах имеют вид

$$T_{cr} = (1.040 \pm 0.020)T_{sc} [19, 30], \quad (12a)$$

$$P_{cr} = (0.130 \pm 0.006)P_{sc} [30], \quad (0.131 \pm 0.001)P_{sc} [19], \quad (12b)$$

$$V_{cr} = (2.380 \pm 0.008)V_{sc} [30], \quad (12c)$$

т.е. $N_A k_b T_{cr}/(P_{cr} V_{cr}) = Z_{cr}^{-1} = 3.4 \pm 0.1$ или $Z_{cr} = 0.294 \pm 0.09$ [30]. Температура кипения при атмосферном давлении равна $T_b = (0.61 \pm 0.020)T_{sc}$ [19,30], т.е. T_b и T_{cr} связаны соотношением $T_b = (0.5865 \pm 0.02)T_{cr}$.

Параметры тройной точки инертных газов в естественных единицах равны [30]

$$T_{tr} = (0.579 \pm 0.007)T_{sc}, \quad (13a)$$

$$P_{tr} = (0.19 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} P_{sc}, \quad (13b)$$

$$V_{sol} = (0.76 \pm 0.01)V_{sc}, \quad (13c)$$

тогда $N_A k_b T_{tr}/(P_{tr} V_{sol}) = 410 \pm 50$,

$$V_{liq} = (0.88 \pm 0.02)V_{sc}, \quad (13d)$$

т.е. имеем $\Delta V_{tr}/V_{sol} = 0.158$,

$$\Delta H_m = (0.98 \pm 0.02)D, \quad (13e)$$

ΔH_m — скрытая теплота (энтальпия) плавления, т.е. имеем $\Delta S_m/k_b = \Delta H_m/T_{tr} = 1.68 \pm 0.03$,

$$(dP/dT)_m = (14.105 \pm 0.02)k_b/r_0^3, \quad (13f)$$

$(dP/dT)_m$ — наклон линии плавления,

$$\sigma_{liq} = (0.94 \pm 0.02)\sigma_{sc}, \quad (13g)$$

σ_{liq} — поверхностное натяжение жидкой фазы.

Таблица 4. Значения температуры, давления, мольного объема, плотности массы в тройной и критической точках, рассчитанные по формулам (12) и (13) из параметров потенциала (представленных полиномами (3), (4) и в табл. 2) для фуллеритов C_{nc} с ГЦК-решеткой

C_{nc}	Тройная точка (13)									Критическая точка (12)			
	T_{tr} , К,	P_{tr} , atm	$V_{tr} (sol)$, cm^3/mol	$V_{tr} (liq)$, cm^3/mol	$\rho_{tr} (sol)$, g/cm^3	$\rho_{tr} (liq)$, g/cm^3	ΔH_m , kJ/mol	$(dP/dT)_m$, atm/K	σ_{liq} , mJ/m ²	T_{cr} , К	P_{cr} , atm	V_{cr} , cm^3/mol	ρ_{cr} , g/cm^3
C_{24}										1885	173.56	265.09	1.087
C_{36}	1404	1.203	238.9	276.6	1.810	1.563	19.56	3.68	48.56	2523	82.33	748.0	0.578
C_{60}	2031 (1730)	0.856	485.5	562.1	1.484	1.282	28.29	1.81	43.78	3649 (3100)	58.59 (53.6)	1520.3 (1441.3)	0.474 (0.5)
C_{70}	2260	0.851	543.3	629.1	1.547	1.336	31.47	1.62	45.16	4059	58.23	1701.4	0.494
C_{76}	2387	0.847	577.0	668.2	1.582	1.366	33.25	1.52	45.85	4288	57.93	1807.1	0.505
C_{84}	2547	0.821	635.1	735.3	1.589	1.372	35.47	1.39	45.89	4574	56.15	1988.8	0.507
C_{96}	2763	0.712	794.3	919.7	1.452	1.254	38.48	1.11	42.88	4962	48.70	2487.5	0.464

Примечание. Объем и плотность в тройной точке рассчитывались по формулам (13) как для твердой (sol), так и для жидкой (liq) фазы. Скрытая теплота (энтальпия) ΔH_m , наклон линии плавления $(dP/dT)_m$ и поверхностное натяжение жидкой фазы σ_{liq} в тройной точке рассчитывались по формуле (13). В скобках для C_{60} указаны оценки из работы [19]. Поскольку фуллерит C_{24} имеет простую кубическую решетку [14], для него параметры тройной точки не определялись.

В работе [19] метод скейлинга был применен для оценки свойств фуллеренов C_{60} в предположении, что фуллерены относятся к тому же классу систем сферически-симметричных плотноупакованных частиц с короткодействующим взаимодействием, к которому относятся и инертные газы. Без определения величин степеней потенциала для глубины и координаты минимума в [19] получено $D/k_b = 257 \pm 13 \text{ meV} = 2982.23 \pm 150.85 \text{ K}$, $r_0 = 10.06 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Исходя из данных параметров и соотношений (12) в [19] были оценены параметры критической точки газа фуллеренов C_{60} , температура плавления при атмосферном давлении (табл. 4) и температура Дебая для ГЦК- C_{60} , подобно кристаллам инертных газов. При этом для естественной единицы

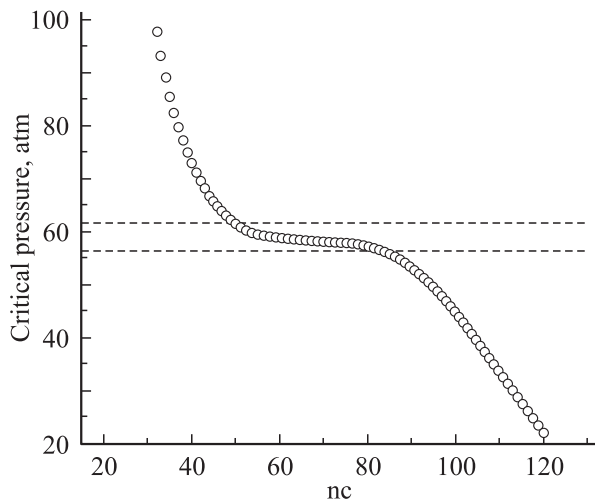


Рис. 8. Зависимость давления в критической точке от числа атомов углерода в фуллерене C_{nc} . Расчет выполнен по формуле (12) при использовании полиномов (3) и (4). При массе молекулы $50 \leq nc \leq 85$ значение критического давления лежит в интервале $61.65 \leq P_{cr} \leq 55.77 \text{ atm}$.

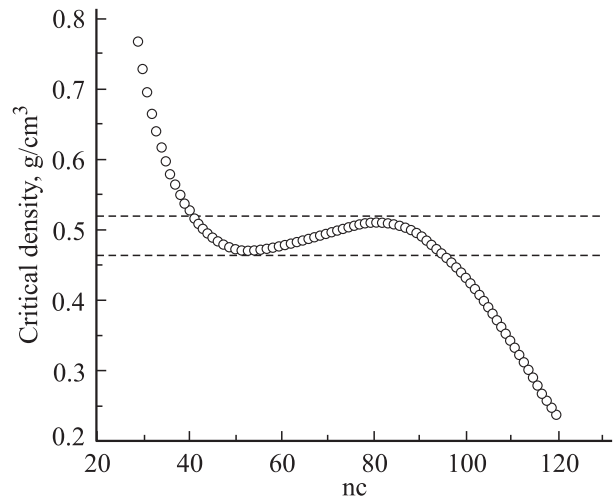


Рис. 9. Зависимость критической плотности от числа атомов углерода в фуллерене C_{nc} . Расчет выполнен по формуле (12) при использовании полиномов (3) и (4). При $40 \leq nc \leq 96$ значение плотности лежит в интервале $0.526 \leq \rho_{cr} \leq 0.464 \text{ g/cm}^3$.

частоты использовалось выражение $(D/r_0^2 m_{60})^{1/2}$. Такой подход позволил получить для кристаллов инертных газов формулу $\Theta \approx 27(\hbar/k_b)(D/r_0^2 m_{60})^{1/2}$. Это дало для бакминстерфуллерита $\Theta(C_{60}) \approx 40 \text{ K}$, что близко к полученному нами значению (табл. 2).

В табл. 4 представлены рассчитанные методом скейлинга по формулам (12) и (13) параметры тройной (для ГЦК-фуллеритов) и критической (для молекулярного газа сферических частиц) точек фуллеренов. Полученные результаты показали следующее.

1) Зависимости давления и плотности массы (как в тройной, так и в критической точке) от молекулярного веса (т.е. от nc) имеют нелинейную форму, представленную на рис. 8 и 9.

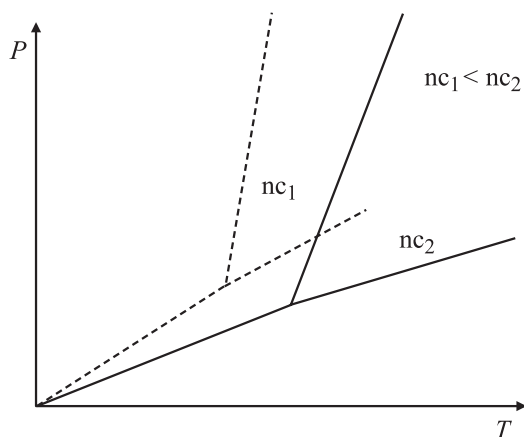


Рис. 10. Схематическое изображение эволюции фазовой P – T -диаграммы фуллерита при изменении числа атомов углерода в фуллерене C_{nc} . С ростом nc температура в тройной и критической точках растет, а давление либо уменьшается, либо (для интервала $50 \leq nc \leq 85$, рис. 8) не изменяется, т.е. наклон линий фазовых переходов уменьшается с ростом молекулярной массы фуллерена.

2) Зависимость поверхностного натяжения для жидкой фазы в тройной точке от величины nc имеет вид, подобный виду зависимости удельной поверхностной энергии для ГЦК-кристалла фуллерита (рис. 4).

3) Значения температуры и молярного объема (и в тройной, и в критической точках), а также величина скрытой теплоты плавления монотонно увеличиваются с ростом nc .

4) Величины P_{tr} , P_{cr} и наклон для всех линий фазовых переходов на P – T -диаграмме (т.е. значения dP_f/dT_f) уменьшаются в ростом числа атомов углерода в молекуле фуллерена. Поэтому фазовая P – T -диаграмма фуллеренов эволюционирует с ростом величины nc так, как это схематично показано на рис. 10.

5) По виду рис. 10 легко понять, что при изобарическом нагреве смеси из микрокристаллов старших и младших ГЦК-фуллеритов будут „выжигаться“ (т.е. плавиться либо возгоняться) в первую очередь младшие фуллериты. При изобарическом охлаждении газовой (либо жидкой) смеси из молекул старших и младших фуллеренов сначала будут образовываться ГЦК-фуллериты из старших фуллеренов.

Заметим, что все приведенные выше численные оценки справедливы для мономолекулярных фаз сферических частиц, взаимодействие которых подобно взаимодействию атомов инертных газов. Но при использовании скейлинговых соотношений необходимо учитывать, что с ростом массы фуллерена растет и несферичность молекулы [1]. Поэтому при использовании метода скейлинга необходимо учитывать „фактор ацентричности“ молекулы (см. Гл. 2 в [36]), который обычно определяют из соотношения

$$W_a = (0.291 - Z_{cr})/0.08, \quad (14)$$

где $Z_{cr} = P_{cr}V_{cr}/(N_A k_b T_{cr})$. Даже для инертных газов он не всегда равен нулю: $W_a = 0$ (Ne), -0.004 (Ar),

-0.002 (Kr), $+0.002$ (Xe) [36]. При учете фактора ацентричности соотношения (12) и (13) усложнятся. Например, критическая температура будет определяться выражением

$$T_{cr} = 1.263(D/k_b)/(1 + 0.214W_a). \quad (15)$$

К сожалению, сведения о величине Z_{cr} для фуллеренов в литературе отсутствуют. Поэтому для использования (15) необходимо разработать методику расчета величины W_a по параметрам эллипсоида фуллерена. В связи с тем, что величина W_a для фуллеренов пока неизвестна, мы оценивали параметры критической и тройной точек из соотношений (12) и (13).

Необходимо также признать, что взаимодействие фуллеренов (которое генетически связано с взаимодействием атомов углерода) отличается от взаимодействия атомов подгруппы инертных газов. На это указывает тот факт, что параметр жесткости потенциала (1) для фуллеренов увеличивается (табл. 2) с ростом массы молекулы: $b = 36.4(C_{20}) - 66.4(C_{120})$, что характерно для элементов подгруппы углерода [9]. Но для инертных газов параметр жесткости уменьшается с ростом массы атома: $b = 20(\text{Ne}) - 15(\text{Xe})$ [38], что характерно для элементов с заполненной электронной оболочкой (чем толще „электронная шуба“ у нейтральных атомов, тем она мягче). Поэтому следует ожидать, что численные коэффициенты в соотношениях (12) и (13) для фуллеренов будут другими, как это наблюдается при переходе к скейлинговым соотношениям для молекулярных систем [30] или металлов [39]. В связи с этим представленные здесь оценки необходимо рассматривать как первое приближение к изучению эволюции фазовой диаграммы фуллеренов при изменении массы молекулы.

Автор благодарит В.И. Зубова, Wensheng Cai, А.Д. Филленко, К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за плодотворные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 9, 977 (1995).
- [2] Б.В. Лебедев. ЖФХ **75**, 5, 775 (2001).
- [3] A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dollin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Mangeli, S. Moricca, B. Sundgvist, B.G. Udovidchenko. ФНТ **29**, 4, 432 (2003).
- [4] L.A. Girifalco. Phys. Rev. B **52**, 14, 9910 (1995).
- [5] М.В. Коробов, Е.В. Скокан, Д.Б. Борисова, Л.М. Хомич. ЖФХ **70**, 6, 999 (1996).
- [6] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Соифер. ФТТ **43**, 12, 2244 (2001).
- [7] M.C. Abramo, C. Saccamo. J. Phys. Chem. Sol. **57**, 11, 1751 (1996).
- [8] Э.А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. Пер. с англ. В 2-х т. ИЛ, М. (1962). [E.A. Moelwyn-Hyghes. Physical Chemistry. Pergamon Press, London (1961)].
- [9] М.Н. Магомедов. ЖФХ **63**, 11, 2943 (1989).
- [10] Л.Н. Якуб. ФНТ **19**, 6, 726 (1993).
- [11] V.I. Zubov, N.P. Tretiakov, J.F. Sanchez, A.A. Caparica. Phys. Rev. B **53**, 18, 12080 (1996).

- [12] V.I. Zubov, N.P. Tretiakov, J.N. Teixeira Rabelo. *Mol. Mater.* **13**, 3, 349 (2000).
- [13] В.И. Зубов, И.В. Зубов. *ФТТ* **44**, 7, 1155 (2002).
- [14] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. *ФТТ* **46**, 2, 380 (2004).
- [15] Y. Saito, T. Yoshikawa, N. Fujimoto. *Phys. Rev. B* **48**, 12, 9182 (1993).
- [16] M. Picholz, Z. Gamba. *Phys. Rev. B* **53**, 5, 2159 (1996).
- [17] M.C. Valsakumar, N. Subramanian, M. Yousuf, P. Sahu, Y. Hariharan, A. Bharathi, V.S. Sastry, J. Janaki, G. Rao, T. Radhakrishnan, C. Sundar. *Phys. Rev. B* **48**, 12, 9080 (1993).
- [18] H. Kawada, Y. Fujii, H. Nakao, Y. Murakami, T. Watanuki, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto. *Phys. Rev. B* **51**, 14, 8723 (1995).
- [19] В.Н. Безменныцын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь. *УФН* **168**, 11, 1195 (1998).
- [20] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **45**, 1, 33 (2003).
- [21] М.Н. Магомедов. *ЖФХ* **58**, 7, 1804 (1984).
- [22] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел.* Наука, М. (1974).
- [23] M.I. Alam, M.S. Ali, M.M. Hasan. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **30**, 5, 221 (1992).
- [24] М.Н. Магомедов. *Письма в ЖТФ* **28**, 10, 64 (2002).
- [25] М.Н. Магомедов. *Металлы* **6**, 27 (2001).
- [26] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **46**, 5, 924 (2004).
- [27] Е.В. Манжелей. *ФНТ* **29**, 4, 443 (2003).
- [28] *Кристаллы / Под ред. Б.И. Веркина, А.Ф. Приходько.* Наук. думка, Киев (1983).
- [29] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости.* Наука, М. (1987).
- [30] Б.М. Смирнов. *УФН* **171**, 12, 1291 (2001).
- [31] O. Umiguchi, T. Inoaka. *J. Phys. Soc. Jap.* **68**, 2, 508 (1999).
- [32] М.Н. Магомедов. *Изв. РАН. Металлы* **5**, 73 (1992).
- [33] М.Н. Магомедов. *Теплофизика высоких температур* **31**, 5, 731 (1993).
- [34] В.Д. Бланк, В.М. Левин, В.М. Прохоров, С.Г. Буга, Г.А. Дубицкий, Н.Р. Серебряная. *ЖЭТФ* **114**, 4(10), 1365 (1998).
- [35] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова, С.К. Бейлисс, Т.Д. Варфоломеева, Р.Н. Волошин, А.Г. Гаврилюк, М.В. Кондрин, В.В. Мухамадьяров, И.А. Троян, С.В. Демисhev, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко. *Письма в ЖЭТФ* **76**, 11, 805 (2002).
- [36] Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие.* Пер. с англ. Химия, Л. (1982). [R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids.* 3rd ed. McGraw-Hill Book Company, N.Y. (1977)].
- [37] W. Cai, N. Shao, X. Shao, Z. Pan. *J. Mol. Struct.* **678**, 3, 113 (2004).
- [38] М.Н. Магомедов. *ЖФХ* **62**, 8, 2103 (1988).
- [39] М.М. Мартынюк. *ЖФХ* **57**, 4, 810 (1983).