

Аномалия пика теплоемкости C_{60} при ориентационном фазовом переходе

© В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейсман, Р.К. Николаев*, Н.С. Сидоров*

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: V.Egorov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2004 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование ориентационного фазового перехода в кристаллах C_{60} в условиях наибольшей разрешающей способности метода. На температурной зависимости теплоемкости $\Delta C_p(T)$ в диапазоне 250–270 К обнаружен дублет. Анализ температурных зависимостей теплоемкости в области пиков показал, что более низкотемпературный пик имеет степенную зависимость вида $\Delta C_p = A/(T - T_0)^{1/2}$, характерную для переходов второго рода типа порядок–беспорядок, а высокотемпературный пик можно отнести к размытому Λ -образному переходу первого рода.

Настоящая работа выполнена при поддержке Государственной программы МОН Российской Федерации.

Фазовый переход в фуллерене C_{60} вблизи температуры 260 К достаточно полно изучен различными физическими методами. Его относят к ориентационному переходу, причиной которого является появление ниже точки фазового перехода дополнительного ориентационного порядка вращающихся молекул C_{60} , с чем связывается изменение симметрии кристалла — переход гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) в примитивную кубическую (ПК). Установлено, что при этом позиционные положения молекул C_{60} сохраняют ГЦК структуру, а дополнительный ориентационный порядок обусловлен тем, что каждому узлу ПК решетки соответствует тетраэдр, образованный четырьмя молекулами с фиксированными ориентациями вдоль четырех различных направлений [1,2].

Экспериментально на температурных зависимостях теплоемкости поликристаллических образцов в диапазоне 259–270 К фиксируется достаточно острый асимметричный пик (эндотермический при нагревании и экзотермический при охлаждении) [1,3], имеющий в цикле нагрев–охлаждение температурный гистерезис ~ 1 –3 К [4]. Форма пика сильно зависит от технологии получения и механической предыстории образцов [5]. На порошкообразных C_{60} , а также на образцах фуллерена, подвергнутых предварительному всестороннему сжатию, вместо одного пика наблюдался дублет [6]. Зависимость термодинамических параметров фазового перехода и макроскопических свойств кристаллов C_{60} от качества исходных образцов, термической [7] и механической [8–11] предыстории приводит к несовпадению калориметрических данных (температуры, энтальпии), полученных разными группами.

Данная работа посвящена экспериментальному определению в условиях наибольшей разрешающей способности метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) термодинамических параметров ориентационного фазового перехода в наиболее совершенных монокристаллах C_{60} .

1. Экспериментальная методика

Теплоемкость кристаллов C_{60} исследовалась методом ДСК на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в среде азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 5–0.3 К/мин. Температурную шкалу калибровали по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкалу теплового потока — по теплоемкости сапфира. Для исследованных образцов C_{60} определялись температуры максимума эндотермического пика T_{\max} при нагревании и минимума экзотермического пика T_{\min} при охлаждении, а также зависимость теплоемкости от температуры $C_p(T)$ в интервале 220–280 К.

Образцы монокристаллов C_{60} были синтезированы по модифицированной методике [12] выращивания кристаллов из газовой фазы [13], заключающейся в использовании в качестве исходного материала мелких кристаллов C_{60} , предварительно очищенных многократной вакуумной сублимацией. Вес образцов для калориметрических испытаний методом ДСК составлял ~ 3 мг. Образцы имели хорошо ограниченную плоскопараллельную форму пластины размером $0.5 \times 2 \times 2$ мм, при которой термосопротивление образцов такого же веса было наименьшим.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении образцов C_{60} в диапазоне скоростей сканирования от 0.31 до 5 К/мин, на которых видны эндо- и экзотермические пики фазового перехода. Наблюдаемая при высокой скорости нагревания картина (кривые 1, 2) в общем виде соответствует результатам опубликованных работ — виден асимметричный пик с заметным температурным гистерезисом в цикле нагрев–охлаждение. Однако при меньших скоростях

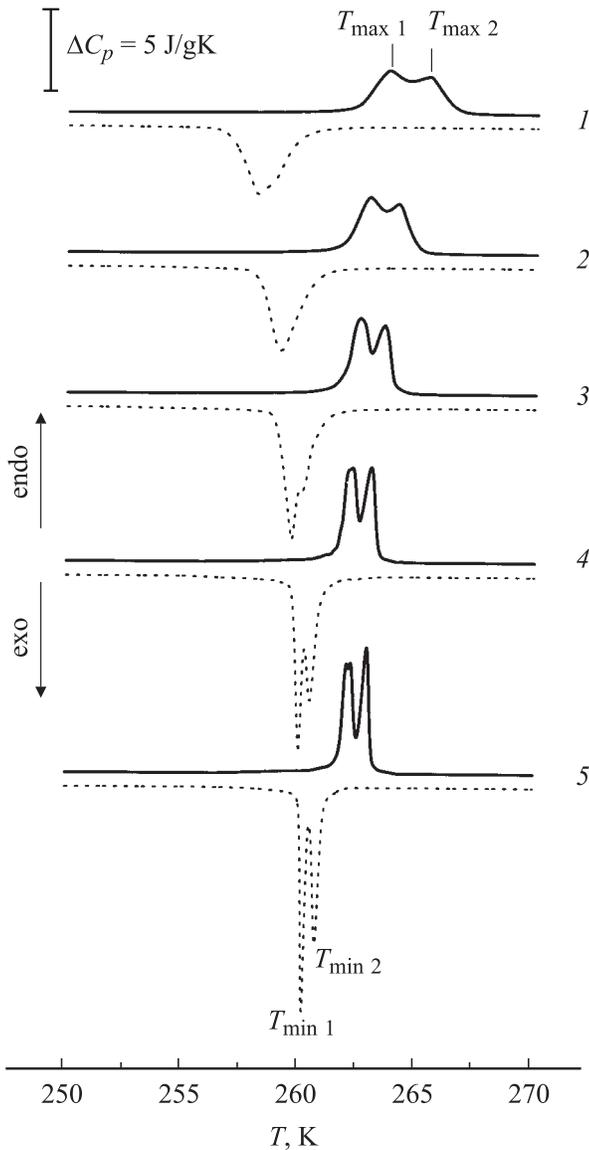


Рис. 1. Кривые ДСК образца C_{60} , полученные при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (штриховые линии) со скоростью 5 (1), 2.5 (2), 1.25 (3), 0.62 (4) и 0.31 (5) K/min.

сканирования (кривые 3–5) прямой и обратный процессы изменения фазового состояния кристаллов C_{60} происходят в два этапа — вместо одного пика на кривых ДСК и при охлаждении, и при нагревании наблюдается дублет. Для понимания физической природы обнаруженных переходов необходимо выяснить картину с температурным несовпадением пиков — гистерезисом. Как видно из рис. 1, на кривых ДСК наблюдаются смещения относительных положений максимумов эндо- и экзопиков в циклах нагревание–охлаждение ($T_{\max 1} - T_{\min 1}$ и $T_{\max 2} - T_{\min 2}$) для обоих пиков дублета. Оказалось, что эти смещения (так называемый эффект гистерезиса) имеют для каждого из пиков дублета свою природу, обусловленную как методической, так и физической причинами.

Известно [14], что температурные параметры пиков теплоемкости (в том числе T_{\max} и T_{\min}), определяемые методом ДСК, содержат методическую погрешность ΔT , которая в цикле нагрев–охлаждение удваивается и создает видимость температурного гистерезиса — так называемый фиктивный гистерезис. Абсолютная величина ΔT зависит от скорости сканирования и массы образцов. Для образцов массой ~ 10 – 20 mg при наиболее часто используемых скоростях сканирования 5–10 K/min, эта погрешность может составлять 5–7 K. Для ее устранения в настоящей работе была использована специальная процедура [15], которая состоит в следующем: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования V (нагрева или охлаждения) строятся зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, которые при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к $V \rightarrow 0$ позволяет получить истинные, методически не искаженные значения температур переходов.

На рис. 2 приведены подобные зависимости для исследованных образцов C_{60} в циклах нагрев–охлаждение. Оказалось, что экстраполяционные (истинные) значения температур фазовых переходов $T_{\max 1} = T_{\min 1} = T_{\min 2} = 261.6$ K и $T_{\max 2} = 262.2$ K. Из полученных данных можно заключить, что в действительности для более низкотемпературных пиков гистерезис в циклах нагрев–охлаждение отсутствует, а наблюдаемая на экспериментальных кривых ДСК разница в их положении на температурной шкале обусловлена методическими причинами. Отсутствие гистерезиса напрямую указывает на принадлежность этого пика в дублете к фазовому переходу второго рода. Если не использовать экстраполяционные зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, применяемые в настоящей работе, а пользоваться данными, полученными при одной скорости сканирования по температуре, из которых следует наличие „фиктивного“ гистерезиса, то эти пики нельзя относить к переходам второго рода.

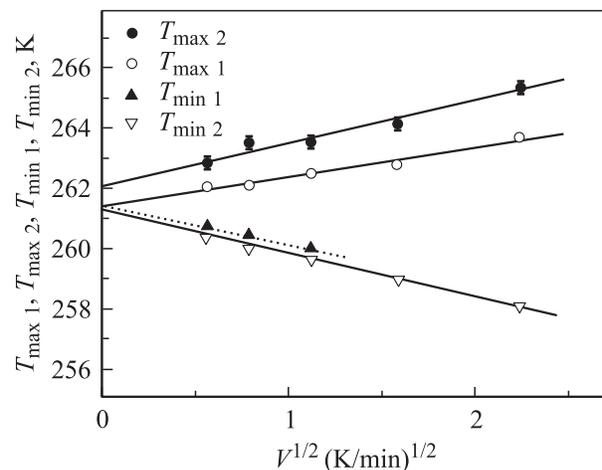


Рис. 2. Зависимость температур фазового перехода от скорости сканирования (нагревание–охлаждение) для образцов C_{60} .

В то же время устранение методической погрешности с помощью экстраполяционных зависимостей позволило выявить для более высокотемпературных пиков наличие гистерезиса ~ 0.6 К и отнести этот переход к фазовому переходу первого рода.

Для нахождения энтальпии перехода ΔH_{exp} , определяемой соотношением $\Delta H_{\text{exp}} = \int \Delta C_p(T) dT$, пользоваться экстраполяционными зависимостями нет необходимости, поскольку площадь под пиком теплоемкости на кривой ДСК не зависит от термосопротивления и скорости сканирования. Суммарная энтальпия перехода (дублета) оказалась равной $\Delta H_{\text{exp}} = 10.9$ Дж/г.

Отсутствие температурного гистерезиса и λ -образная форма низкотемпературного пика являются специфическими признаками перехода второго рода типа порядок–беспорядок, для которого температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ описывается степенной функцией типа [16]

$$\Delta C_p(T) = A(T_{01} - T)^{-\alpha}, \quad (1)$$

где A , T_{01} и α — константы. T_{01} — имеет смысл истинной температуры фазового перехода второго рода. Для экспериментальной зависимости $\Delta C_p(T)$ низкотемпературного плеча λ -образного пика хорошее соответствие расчетной и экспериментальной кривых удалось получить при значениях $A = 1.1$, $\alpha = 0.5$ и $T_{01} = 261.6$ К (рис. 3, *a*, кружки), что является прямым подтверждением нашей интерпретации этого фазового перехода как перехода типа порядок–беспорядок [17].

Однако этого недостаточно для экспериментального определения энтропии и тепла перехода, поскольку пики в дублете перекрываются, а выделить низкотемпературный пик только на основании зависимости (1) для низкотемпературной ветви не представляется возможным. Низкотемпературный пик можно попытаться выделить по разности между экспериментальной зависимостью $C_p(T)$ (дублетом) и выделенным высокотемпературным пиком.

Как известно [17], наличие или отсутствие температурного гистерезиса какого-либо физического свойства, в том числе пиков на температурной зависимости теплоемкости, является одним из признаков, по которому фазовые переходы относят соответственно к переходам первого и второго рода. В калориметрических измерениях для характеристики термодинамических переходов используют также информацию о форме пиков. Для идеальных переходов первого рода предполагается δ -образная форма пика с нулевым температурным интервалом и разрывом зависимости $C_p(T)$ в точке перехода. В реальных кристаллах взаимодействие межфазной границы (наличие межфазной границы является необходимым признаком перехода первого рода) и структурных дефектов, а также присутствие флуктуаций состава приводит к появлению температурного интервала перехода и размытию формы пика. Такие переходы называют размытыми переходами первого рода [18], для которых характерна

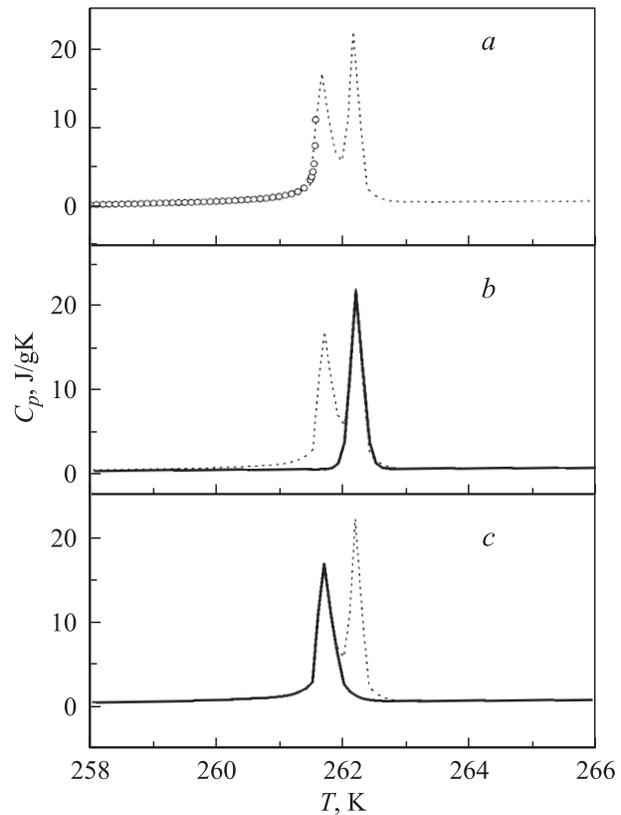


Рис. 3. Кривая ДСК, полученная при нагревании образца C_{60} со скоростью 0.31 К/мин (штриховые кривые). Кружки на рис. 3, *a* — расчетная зависимость теплоемкости фазового перехода второго рода по соотношению (1). Сплошная линия на рис. 3, *b* — расчетная зависимость теплоемкости фазового перехода первого рода по соотношению (2). Сплошная линия на части *c* — результат выделения теплоемкости фазового перехода второго рода путем вычитания из экспериментальных данных расчетной зависимости теплоемкости фазового перехода первого рода.

симметричная Λ -образная форма пика и ненулевой температурный интервал. Наблюдаемый в настоящей работе гистерезис, конечный температурный интервал пика, а также его Λ -образная форма, позволяют отнести более высокотемпературный пик к переходу первого рода.

Температурная зависимость теплоемкости, связанная с размытым Λ -образным фазовым переходом первого рода, согласно [19], имеет вид

$$\Delta C_p(T) = 4\Delta C_m F(T) / [1 + F(T)]^2, \quad (2)$$

где $F(T) = \exp[B(T - T_{02})/T_{02}]$, T_{02} — температура фазового перехода первого рода, ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_{02}$. На рис. 3, *b* показан результат расчета теплоемкости по соотношению (2) с учетом известных значений $\Delta C_m = 21.9$ Дж/гК и $T_{02} = 262.2$ К. Наилучшее совпадение расчетной и экспериментальной зависимостей наблюдалось при $B = 4200$. Параметр B содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового пе-

рехода, поскольку он связан определенными соотношениями [19] с величиной пика теплоемкости ΔC_m ($\Delta C_m = qB/4T_{02}$, где q — теплота превращения) и элементарным объемом превращения ω ($B = \omega q/kT_{02}$, где k — постоянная Больцмана). Из первого соотношения находим для удельной теплоты (энтальпии) превращения $q = \Delta H_2 = 5.25 \text{ J/g}$ (при плотности кристаллов C_{60} $\rho = 1.62 \text{ g/cm}^3$ [20] объемная теплота превращения $q = 8.5 \text{ J/cm}^3$), из второго — элементарный объем превращения $\omega = (kT_{02}/q)B \approx 1.8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$. При величине параметра решетки кристалла C_{60} $a = 1.41 \text{ nm}$ число молекул, участвующих в коррелированном акте превращения, равно в данном случае $n \approx \omega/a^3 \approx 640$.

По масштабу полученный элементарный объем превращения соответствует мезоскопическому уровню и его невозможно сопоставить с известными микроскопическими объемами превращения — с объемом тетраэдра, образуемого четырьмя молекулами C_{60} ($n = 4$), а также с фиксируемыми в нейтронных исследованиях [21,22] объемами превращения при ориентационном переходе в C_{60} ($n \approx 20$). На мезоскопическом масштабном уровне его можно сопоставить с объемом области Кенцига ($\sim 10^{-18} - 10^{-17} \text{ cm}^3$) [23,24]. Последняя представляет собой структурно-чувствительный параметр, определяющий в материалах с размытым фазовым переходом первого рода области зародышеобразования новой фазы.

Возвращаясь к описанию первого низкотемпературного пика, можно дополнительно охарактеризовать термодинамические параметры фазового перехода, например, определить энтальпию ΔH_1 по разности $\Delta H_1 = \Delta H_{\text{exp}} - \Delta H_2 = 10.9 - 5.25 = 5.65 \text{ J/g}$. Для нахождения энтропии λ -образного перехода необходимо знать температурную зависимость теплоемкости $\Delta C_{p1}(T)$. Совпадение расчетной $\Delta C_{p2}(T)$ и экспериментальной зависимостей $\Delta C_{\text{exp}}(T)$ теплоемкости для высокотемпературного пика позволяет выделить $\Delta C_{p1}(T)$ из дублета по разности $\Delta C_{p1}(T) = \Delta C_{\text{exp}}(T) - \Delta C_{p2}(T)$ (рис. 3, *c*). Величина энтропии перехода ΔS_1 , определенная по соотношению $\Delta S_1 = \int \Delta C_{p1}(T) d(\ln T)$, оказалась равной $\Delta S_1 = 0.0238 \text{ J/gK}$.

Как известно [16,25], изменение теплоемкости при переходе порядок–беспорядок обусловлено изменением конформационной энтропии, предельное значение которой при завершении перехода составляет величину $\Delta S_c = R \cdot \ln 2 = 5.73 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Сопоставление ΔS_1 и ΔS_c позволяет определить значение „моля“ неких единиц в нашем случае: если $\Delta S_1 = 0.0238 \text{ J/gK}$ и $\Delta S_c = 5.73 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, то отсюда следует, что $1 \text{ mole} = 240 \text{ g}$, т.е. равен молю единиц, состоящих из $n \approx 3.4$ молекул C_{60} ($1 \text{ mole } C_{60} = 72 \text{ g}$). Полученный результат свидетельствует о том, что основную роль в реализации фазового перехода порядок–беспорядок играют кинетические единицы, близкие по массе к тетраэдрам. Таким образом, приведенная оценка согласуется с трактовкой перехода, в соответствии с которой дополнительный ориентационный порядок обусловлен тем, что каждому узлу ПК решетки соответствует тетраэдр, образованный четырьмя молекулами C_{60} .

3. Заключение

Экспериментальные данные, полученные методом ДСК при вариации скоростей нагревания и охлаждения, позволили устранить методические погрешности и определить истинные значения термодинамических параметров фазовых переходов для C_{60} , в частности, температуру перехода типа порядок–беспорядок ($T_{\text{max}1} = T_{\text{min}1} = 261.6 \text{ K}$), а также температуры и величину гистерезиса размытого перехода первого рода ($T_{\text{max}2} = 262.2 \text{ K}$ и $T_{\text{min}2} = 261.6 \text{ K}$). Совпадение расчетной и экспериментальной зависимости теплоемкости от температуры для λ -образного перехода позволило выделить пик твердофазного перехода типа порядок–беспорядок, а также оценить элементарный объем превращения, оказавшийся сопоставимым с объемом области Кенцига. Сравнение экспериментального и расчетного значений энтропии перехода типа порядок–беспорядок показало, что основную роль в реализации фазового перехода играют кинетические единицы, близкие по массе к тетраэдрам.

Авторы признательны Г.А. Малыгину за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] P.A. Heiney, J.E. Fisher, A.R. McChie, W.J. Romanov, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, A.B. Smith, D.E. Cox. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 22, 2911 (1991).
- [2] O. Gunnarsson, S. Satpathy, O. Jepsen, O.K. Andersen. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 21, 3002 (1992).
- [3] Б.В. Лебедев, К.Б. Жогова, Т.А. Быкова, Б.С. Каверин, В.Л. Карнацевич, М.А. Лопатин. *Изв. РАН. Сер. хим.* **60**, 9, 2229 (1996).
- [4] В.М. Егоров, И.Н. Кременская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **37**, 11, 3493 (1995).
- [5] А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова, Б.В. Лебедев, А.Г. Ляпин, М.В. Кондрин, В.В. Бражкин. *ФТТ* **45**, 4, 761 (2003).
- [6] В.М. Егоров, В.В. Шпейзман, И.Н. Кременская. *Письма в ЖТФ* **19**, 19, 49 (1993).
- [7] В.М. Егоров, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **42**, 9, 1716 (2000).
- [8] В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. *ФТТ* **41**, 3, 550 (1999).
- [9] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев. *ФТТ* **38**, 7, 2214 (1996).
- [10] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов. *ФТТ* **41**, 6, 1115 (1999).
- [11] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов. *ФТТ* **42**, 9, 1721 (2000).
- [12] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Соифер, С.С. Хасанов. *ФТТ* **40**, 1, 173 (1998).
- [13] M. Tachibana, M. Michiyama, H. Sakuma. *J. Cryst. Growth* **166**, 883 (1996).
- [14] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology*. Ellis Horwood, N. Y. (1994). 253 p.

- [15] K. Illers. *Euror. Polym. J.* **10**, 911 (1974).
- [16] М. Фишер. *Природа критического состояния*. Мир, М. (1973). 221 с.
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1964). 567 с.
- [18] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 2, 187 (2001).
- [19] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **43**, 10, 1911 (2001).
- [20] В.Д. Бланк, А.А. Нуждин, В.М. Прохоров, Р.Х. Баграмов. *ФТТ* **40**, 7, 1387 (1998).
- [21] B. Sundquist. *Adv. Phys.* **48**, 1 1 (1999).
- [22] L. Pintschovius, S.L. Chaplo, G. Roth, G. Heger. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 15, 2843 (1995).
- [23] В. Кенциг. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. ИЛ, М. (1960). 234 с.
- [24] В.Я. Фрицберг. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 4 696 (1983).
- [25] Л.А. Николаев, В.А. Тулупов. *Физическая химия*. Химия, М. (1967). 523 с.