

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФУЛЛЕРИТА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПКР↔ГЦКР

Матысина З.А., Загинайченко С.Ю.¹, Щур Д.В.¹, Трифонова Т.А.

Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, ул. Научная, 13, 49050, Украина

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

* Corresponding author. E-mail address: shurzag@materials.kiev.ua

1. Введение

Экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости твердофазного фуллерита показало наличие на кривой этой зависимости резкого пика в области температур $T_0=249-260$ К [1, 2]. Ниже температуры T_0 фуллерит обладает простой кубической решеткой (ПКР), выше – гранцентрированной кубической (ГЦКР) и в области температур T_0 происходит структурный фазовый переход первого рода из ПК в ГЦК фазу. Происходит фазовое превращение за счет ориентационного упорядочения при температуре ~ 260 К, которое изучено экспериментально в работах [3, 4].

Ниже проведен статистико-термодинамический расчет конфигурационной теплоемкости упорядочивающего двухкомпонентного фуллерита из фуллеренов $\Phi_1 = C_{60}$, $\Phi_2 = C_{70}$ в приближении парного взаимодействия фуллеренов методом средних энергий в модели сферически симметричных жестких шаров и выполнена оценка теплоемкости в области фазового перехода ПКР↔ГЦКР.

2. Теория

Для решения поставленной задачи определены свободные энергии f_1 , f_2 ПК и ГЦК фаз в расчете на один узел (фуллерен) кристаллической решетки и внутренние конфигурационные энергии ε_1 , ε_2 изучаемых фаз, по которым можно рассчитать теплоемкости

$$C = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial T} = -\frac{3}{2} \omega_1 \eta_1 \frac{d\eta_1}{dT} \quad \text{для ПК фазы, (1)}$$

$$C = \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial T} = -\omega_2 \eta_2 \frac{d\eta_2}{dT} \quad \text{для ГЦК фазы, (2)}$$

где ω_1 , ω_2 – энергии упорядочения фаз, η_1 , η_2 – параметры порядка соответственно в ПК и ГЦК фазах.

Из условий равновесного состояния системы определены параметры порядка и их зависимости от температуры и состава фуллерита $\eta_1 = \eta_1(T, c_1)$, $\eta_2 = \eta_2(T, c_2)$. Найдены температуры упорядочения ПК и ГЦК фаз как функции энергий упорядочения ω_1 , ω_2 и концентраций c_1 , c_2 фуллеренов C_{60} , C_{70} в виде

$$kT_1 = 6\omega_1 c_1 c_2, \quad (3)$$

$$kT_2 = 4\omega_2 c_1 c_2. \quad (4)$$

С учетом полученных соотношений (3), (4) находим конфигурационную теплоемкость $C_i = C_1$ или C_2 в виде

$$\frac{C_i}{k} = \frac{1}{4} \eta_i \ln \frac{(c_1 + \frac{1}{2} \eta_i)(c_2 + \frac{1}{2} \eta_i)}{(c_1 - \frac{1}{2} \eta_i)(c_2 - \frac{1}{2} \eta_i)} \left/ \left[\frac{T}{T_i} c_1 c_2 \frac{c_1 c_2 - \frac{1}{4} \eta_i^2}{(c_1^2 - \frac{1}{4} \eta_i^2)(c_2^2 - \frac{1}{4} \eta_i^2)} - 1 \right] \right., \quad i = 1; 2. \quad (5)$$

Формула (5) определяет зависимость конфигурационной теплоемкости соответственно ПК при $i = 1$ и ГЦК при $i = 2$ фазы от температуры и концентраций c_1 , c_2 фуллерита.

Для фуллерита стехиометрического состава, когда c_1 , $c_2 = 0,5$ формулы (5) упрощаются и принимают вид

$$\frac{C_i}{k} = \frac{1}{2} \eta_i \ln \frac{1 + \eta_i}{1 - \eta_i} \left/ \left(\frac{T}{T_i} \frac{1}{1 - \eta_i^2} - 1 \right) \right., \quad i = 1; 2. \quad (6)$$

При этом температуры упорядочения будут соответственно равны

$$kT_1 = \frac{3}{2} \omega_1, \quad kT_2 = \omega_2, \quad (7)$$

а уравнения равновесных состояний фаз с учетом температур упорядочения (7) переходят в соотношение

$$\frac{T}{T_i} \ln \frac{1 + \eta_i}{1 - \eta_i} = 4\eta_i. \quad (8)$$

Полученные формулы (6), (8) позволяют выяснить характер температурной зависимости конфигурационной теплоемкости ПК и ГЦК фаз фуллерита стехиометрического состава в области температур фазового перехода из одной фазы в другую.

3. Результаты и обсуждение

Для выяснения характера температурной зависимости конфигурационной теплоемкости фуллерита стехиометрического состава теория предполагает, что фазовый переход происходит в упорядоченных фазах, когда $\eta_1 \neq 0$ и $\eta_2 \neq 0$. Поэтому можно предположить, что температура T_0 ($kT_0 = 0,022$ эВ) фазового перехода ПКР↔ГЦКР меньше температур T_1 , T_2 упорядочения ПК и ГЦК фаз. При этом возможно, что температура упорядочения одной из фаз может быть и больше, и меньше другой, т.е. возможно,

что

$$T_0 < T_1, T_2, \quad 1) T_1 > T_2, \quad 2) T_1 < T_2. \quad (9)$$

Рассмотрим оба случая.

Температура T_0 фазового перехода ПКР $\leftrightarrow$ ГЦКР может быть определена из равенства свободных энергий f_1, f_2

$$kT_0 = [2(e_2 - e_1) + \frac{1}{2}(3\omega_1\eta_1^2 - 2\omega_2\eta_2^2)]/(\Delta_1 - \Delta_2), \quad (10)$$

где величины $\Delta_i = \Delta_1, \Delta_2$ для фуллерита стехиометрического состава определяются формулой

$$\Delta_i(\eta_i) = (1 + \eta_i) \ln \frac{1 + \eta_i}{2} + (1 - \eta_i) \ln \frac{1 - \eta_i}{2}. \quad (11)$$

Экспериментальные значения температуры фазового перехода ($T_0=249-260$ К, $kT_0=0,022$ эВ) позволяют оценить температуры T_0, T_1, T_2 согласно (9), энергии упорядочения ω_1, ω_2 согласно (7), энергетические параметры e_2-e_1 согласно (10) и параметры порядков η_1, η_2 , как $\eta_1=0,73; 0,4; \eta_2=0,6$.

Используя выбранные значения температур упорядочения $T_i=T_1, T_2$ и численные значения параметров порядка для всех температур, выяснен характер температурной зависимости конфигурационной теплоемкости фуллерита и установлены особенности этой зависимости в области температуры фазового перехода ПКР $\leftrightarrow$ ГЦКР [4-36].

На рис. 1 приведены графики зависимости $C(T)$ в окрестности фазового перехода ПКР $\leftrightarrow$ ГЦКР для случаев а) $kT_1 > kT_2$, когда $\eta_1 > \eta_2$ и б) $kT_1 < kT_2$, когда $\eta_1 < \eta_2$.

Как видно из рис. 1, теплоемкость увеличивается с ростом температуры и претерпевает скачкообразное изменение при температурах (T_0, T_2) фазовых переходов типа ПКР $\leftrightarrow$ ГЦКР и типа порядок-беспорядок в ГЦК фазе.

4. Выводы

Разработанный статистико-термодинамический расчет конфигурационной теплоемкости двухкомпонентного фуллерита позволил установить характер температурной зависимости теплоемкости и выявить возможные особенности этой зависимости в области температуры фазового перехода T_0 фуллерита от ПК до ГЦК фазы. Учет упорядочения фуллеренов $\Phi_1 = C_{60}, \Phi_2 = C_{70}$ обусловил возможность проявления двух скачков на графиках температурной зависимости теплоемкости. При этом в зависимости от соотношения между температурами упорядочения в ПК и ГЦК фазах скачок теплоемкости в точке $T=T_0$ может и уменьшить, и увеличить величину теплоемкости, при разупорядочении же фуллерита теплоемкость падает до нуля. Полученные результаты находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными.

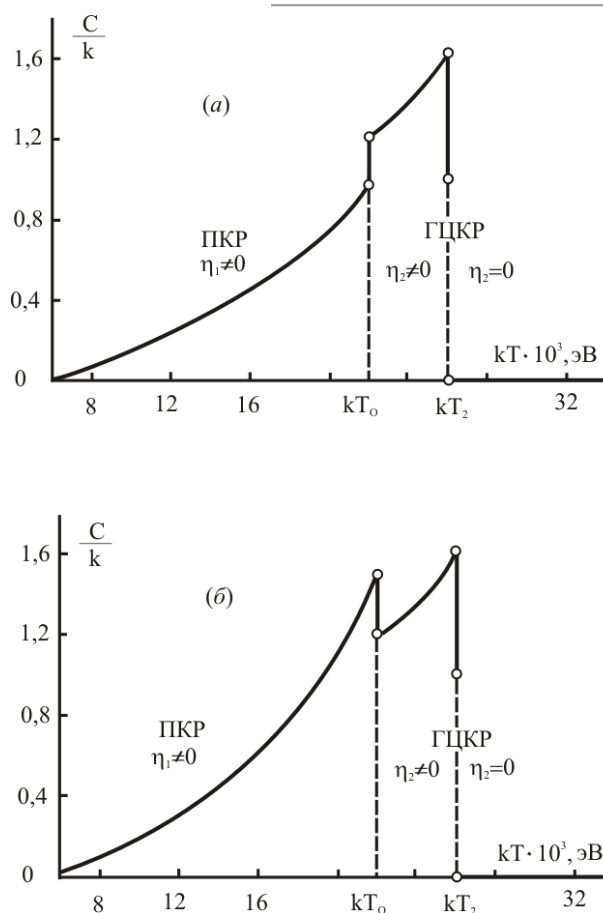


Рис. 1. Графики температурной зависимости конфигурационной теплоемкости фуллерита стехиометрического состава в окрестности фазового перехода ПКР $\leftrightarrow$ ГЦКР.

а) Случай $kT_1 > kT_2$, когда $\eta_1 > \eta_2$,

б) Случай $kT_1 < kT_2$, когда $\eta_1 < \eta_2$.

Кружочками отмечены скачки теплоемкости при температуре kT_0 фазового перехода ПКР $\leftrightarrow$ ГЦКР и при температуре kT_2 фазового перехода порядок-беспорядок в ГЦК фазе.

Литература

1. Matysina ZA, Schur DV, Hydrogen and solid phase transformations in metals, alloys and fullerites, Dnepropetrovsk: Nauka i obrazovanie, 420p (in Russian), 2002,
2. Matysina ZA, Pogorelova OS, Zaginaichenko SYu, Schur DV, The surface energy of crystalline CuZn and FeAl alloys, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 56, 1, 9-14, 1995, Elsevier
3. Schur DV, Dubovoy AG, Zaginaichenko SYu, Savenko AF, Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase, Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society, 196-8, 2004,
4. Isayev KB, Schur DV, Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1129-1132, 1996, Pergamon
5. Zaginaichenko Svetlana Yu, Schur Dmitry V,

Matysina Zinaida A, The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials, Carbon, 41, 7, 1349-1355, 2003, Elsevier

6. Shul'ga YuM, Martynenko VM, Tarasov BP, Fokin VN, Rubtsov VI, Shul'ga NYu, Krasochka GA, Chapysheva NV, Shevchenko VV, Schur DV, On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite, Physics of the Solid State, 44, 3, 545-547, 2002, Nauka/Interperiodica

7. Matysina ZA, Zaginaichenko SYu, Schur DV, Hydrogen solubility in alloys under pressure, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1085-1089, 1996, Pergamon

8. Schur DV, Lyashenko AA, Adejev VM, Voitovich VB, Zaginaichenko S Yu, Niobium as a construction material for a hydrogen energy system, International journal of hydrogen energy, 20, 5, 405-407, 1995, Elsevier

9. Nikolski KN, Baturin AS, Bormashov VS, Ershov AS, Kvacheva LD, Kurnosov DA, Muradyan VE, Rogozinskiy AA, Schur DV, Sheshin EP, Field emission investigation of carbon nanotubes doped by different metals, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 123-130, 2004, Springer Netherlands

10. Schur DV, Lavrenko VA, Studies of titanium-hydrogen plasma interaction, Vacuum, 44, 9, 897-898, 1993, Pergamon

11. Schur DV, Pishuk VK, Zaginaichenko SY, Adejev VM, Voitovich VB, Phase transformations in metals hydrides, Hydrogen energy progress, 2, 1235-1244, 1996, UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA

12. Zaginaichenko SYu, Matysina ZA, Schur DV, The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals, International journal of hydrogen energy, 21, 11, 1073-1083, 1996, Pergamon

13. Tarasov Boris P, Shul'ga Yuriy M, Lobodyuk Oleksander O, Onipko Oleksiy, Hydrogen storage in carbon nanostructures, International Symposium on Optical Science and Technology, 197-206, 2002, International Society for Optics and Photonics

14. Матысина ЗА, Загинайченко СЮ, Щур ДВ, Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах, 2006, Laboratory 67

15. Lytvynenko, Yu M, Schur, DV, Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal, Renewable energy, 16, 1, 753-756, 1999, Pergamon

16. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Baranowski, Bogdan, Shpak, Anatoliy P, Skorokhod, Valeriy V, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Crimea, Ukraine, September 14-20, 2003, 172, 2006, Springer Science & Business Media

17. Veziroglu, T Nejat, Zaginaichenko, Svetlana Yu, Schur, Dmitry V, Trefilov, VI, Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides, 82, 2002, Springer Science & Business Media

18. N.S. Anikina, S.Y. Zaginaichenko, M.I. Maistrenko, AD Zolotarenko, G.A. Sivak, D.V. Schur, L.O. Teslenko. Spectrophotometric Analysis of C 60 and C 70 Fullerenes in the Toluene Solutions / Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials // 2004, V. 172 NATO Science Series II. - P. 207-216

19. Чеховский А.А., Загинайченко С.Ю. Подсосонный В.И., Адеев В.М., Дубовой А.Г., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М. Электросинтез фуллеритов / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 214-218 (4-8 июня 2002 г., Минск).

20. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. Особенности процессов дугового синтеза углеродных наноматериалов. / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 121.

21. Залуцкий В.П., Дубовой А.Г., Щур Д.В., Золотаренко А.Д. Рентгеноструктурный метод исследования и диагностики углеродных наносистем / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 372.

22. Золотаренко А.Д., Щур Д.В., Савенко А.Ф., Скороход В.В. К вопросу дугового синтеза углеродных наноматериалов / Сб.тезисов 3-ей Межд. конф-ции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», М.: Изд. МГУ, 2004, С.110.

23. В.М., Коваль А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Матысина З.А., Помыткин А.П., олотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Ориентированные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 204-207 (4-8 июня 2002 г., Минск).

24. Каверина С.Н., Загинайченко С.Ю., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Матысина З.А., -Золотаренко А.Д., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Шпилевский Э.М. Получение углеродных нанотрубок, заполненных переходными металлами / Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. тез. докл. II Межд. симпозиума. – Минск: УП "Технопринт", 2002, С. 208-211 (4-8 июня 2002 г., Минск).

25. Каверина С.Н., Матысина З.А., Загинайченко С.Ю., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Майстренко М.И., Власенко А.Ю., Боголепов В.А., Золотаренко А.Д. Заполнение углеродных нанотрубок переходными металлами / Материалы 1-ой Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 17-19 октября 2002 г., Москва: Изд. Ратмир-Вест, 2002, С. 213.

26. Савенко А.Ф., Боголепов В.А., Каверина С.Н., Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Пишук В.К. Метод синтеза спиралеподобных углеродных нанотрубок / Труды 8-ой Международной конференции "Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов", Судак, Крым, Украина, сентябрь 14-20, 2003, С. 416-417.

27. Куцый В.Г., Золотаренко А.Д., Боголепов В.А., Щур Д.В., Лысенко Е.А. Углерод-марганцевый электрод на основе наноструктурного углерода для источников тока / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 120.

28. Симановский А.П., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Щур Д.В. Синтез углеродных наноматериалов плазменнодуговым методом / Сб. тезисов конференции «Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства» (НАНСИС-2004), Киев: Академперіодика НАН України, 2004, С. 127.

29. Майстренко М.И., Аникина Н.С., Золотаренко А.Д., Лысенко Е.А., Сивак Г.А., Щур Д.В., Определение коэффициентов экстинкции растворов C60 и C70 с помощью эвм, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 598-599, 2003

30. Аникина Н.С., Загинайченко С.Ю., Золотаренко А.Д., Майстренко М.И., Сивак Г.В. Щур Д.В., Количественный анализ толуольных растворов фуллеренов C60 и C70 спектрофотометрическим методом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 620-621, 2003

31. Золотаренко АД, Савенко АФ, Антропов АН, Майстренко МИ, Никуленко РН, Власенко АЮ, Пишук ВК, Скороход ВВ, Щур ДВ, Степанчук АН, Бойко ПА, Влияние природы материала стенки реактора на морфологию и структуру продуктов дугового распыления графита, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 424-425, 2003

32. Щур Д.В., Астратов Н.С., Помыткин А.П., Золотаренко А.Д., Защита ценных бумаг с помощью фуллеренов, Труды VIII

Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 832-833, 2003

33. Янкович В.Н., Золотаренко А.Д., Власенко А.Ю., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю., Щур Д.В., Особенности использования люминофоров в источниках света с холодным катодом, Труды VIII Международной Конференции Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов, Украина, 853, 2003,

34. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, Т.И. Шапошникова, И.В. Ляху, Л.И. Копылова, А.Д. Золотаренко, Использование фуллеренов для защиты ценных бумаг, Труды VII Международной Конференции НАНСИС-2004, 124, 2004

35. Н.С. Астратов, Д.В. Щур, А.П. Помыткин, И.В. Ляху, Б.П. Тарасов, Ю.М. Шульга, А.Д. Золотаренко, Введение фуллеренов в ценные бумаги, Труды Международной Конференции Углеродные фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва, Россия, 46, 2004

36. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, A.F. Savenko, V.A. Bogolepov, S.N. Koverina, A.D. Zolotarenko, Helical carbon nanotubes, International conference Carbon "Carbon 04", Providence, Rhode Island, USA, 187, 2004