

PACS numbers: 61.48.De, 64.60.Ej, 64.75.Nx, 65.40.gd, 81.05.ub, 81.30.Mh, 82.60.Lf

## Концентрационный распад твердого раствора фуллеренов на фазы разных структур. Равновесные концентрации фуллеренов в ромбоэдрической и простой кубической фазах смешанного фуллерита

Д. В. Щур, З. А. Матысина\*, С. Ю. Загинайченко

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина  
\*Днепропетровский национальный университет,  
ул. Гагарина, 72,  
49000 Днепропетровск, Украина*

Разработана статистическая теория фазового расслоения смешанного фуллерита с образованием фаз ромбоэдрической и простой кубической структур. Рассчитана температура фазового перехода. Построена диаграмма состояния. Установлены температурные зависимости равновесных концентраций фуллеренов в фазах.

Розроблено статистичну теорію фазового розшарування змішаного фуллериту з утворенням фаз ромбоєдричної і простої кубічної структур. Розраховано температуру фазового переходу. Побудовано діаграму стану. Установлено температурні залежності рівноважних концентрацій фуллеренів у фазах.

The statistical theory of phase separation of mixed fullerite with formation of phases with rhombohedral and simple cubic structures is developed. The temperature of phase transformation is calculated. The constitution diagram is plotted. The temperature dependences of equilibrium concentrations of fullerenes in these phases are established.

**Ключевые слова:** фуллерит, упорядочение фуллеренов  $C_{60}$ – $C_{70}$ , статистический расчет, фазовая диаграмма.

*(Получено 31 июля 2006 г.; после доработки — 9 сентября 2009 г.)*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования смешанного фуллерита  $C_{60}(x)$ –

$C_{70}(1-x)$  ( $0 < x < 1$ ) позволили установить формирование различных структур в зависимости от его состава. При комнатной температуре и концентрации  $x = 0,23$  кристалл имеет ромбоэдрическую решетку (РЭ) с параметрами  $a$ ,  $c$  (ребро и пространственная диагональ ромбоэдра), при  $x = 0,83$  — простую кубическую (ПК) с постоянной решетки  $d$  (ребро куба) [1]. Эти параметры равны

$$a = 1,01 \text{ нм}, c = 2,65 \text{ нм}, d = 1,42 \text{ нм}. \quad (1)$$

В работах [2–4] установлено, что пределы взаимной растворимости фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  таковы, что фуллерен  $C_{70}$  растворяется в  $C_{60}$  с концентрациями в интервале  $0,16 \leq 1-x \leq 0,3$ , а фуллерен  $C_{60}$  в  $C_{70}$  — в интервале  $0,3 \leq x \leq 0,35$ .

Можно предположить, что в интервале  $0,23 \leq x \leq 0,83$  при комнатной температуре кристалл  $C_{60}-C_{70}$  является смешанным фуллеритом в двухфазном состоянии. Для других температур этот интервал концентраций двухфазного состояния может быть иным.

Установлено также, что чистый фуллерит  $C_{60}$  при комнатной температуре имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с параметром  $a = 1,417$  нм [5–11], а чистый фуллерит  $C_{70}$  — ромбоэдрическую решетку [1]. Получен также фуллерит в зависимости от способов получения с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой [12–14]. Фазовые переходы типа ПКР  $\leftrightarrow$  ОЦКР и ПКР  $\leftrightarrow$  ГЦКР изучались в работах [15–21]. Первые инициировались водородом. Упорядочение ориентационного типа в твердофазном фуллерите изучалось в работах [22–26].

Отметим, что фуллериты, однофазные, двухфазные, растворы, представляют интерес как модельные объекты для развития теории молекулярных кристаллов, так и для поиска новых эффективных методов разделения смешанных кристаллов на их составляющие.

Ниже разрабатывается теория концентрационного и температурного фазового распада смешанного фуллерита  $\Phi_1-\Phi_2$  ( $\Phi_1=C_{60}$ ,  $\Phi_2=C_{70}$ ) в предположении возможного формирования в нем двух фаз с ромбоэдрической и простой кубической структурой. Образование чистого фуллерита  $\Phi_1=C_{60}$  ГЦК-структуры при  $x \rightarrow 1$  во внимание не принимается. Целью расчетов является определение температуры распада в зависимости от состава фуллерита, построение диаграммы состояния, оценка концентрационного и температурного интервала существования двух фаз, расчет равновесных концентраций фуллеренов соответственно в ромбоэдрической и простой кубической фазах, температурной зависимости этих концентраций.

Для решения поставленных задач рассчитывались свободные энергии каждой из фаз фуллерита и его смеси, определялась их зависимость от температуры, концентраций фуллеренов  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ , параметров порядка в распределении фуллеренов  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  по узлам

кристаллических решеток и от энергетических констант фаз. Расчеты проводились методом средних энергий в приближении парного взаимодействия фуллеренов [27–30] с использованием модели сферически симметричных жестких шаров [31, 32] и в предположении геометрической идеальности кристаллических решеток.

Свободные энергии фаз рассчитывались по известной формуле

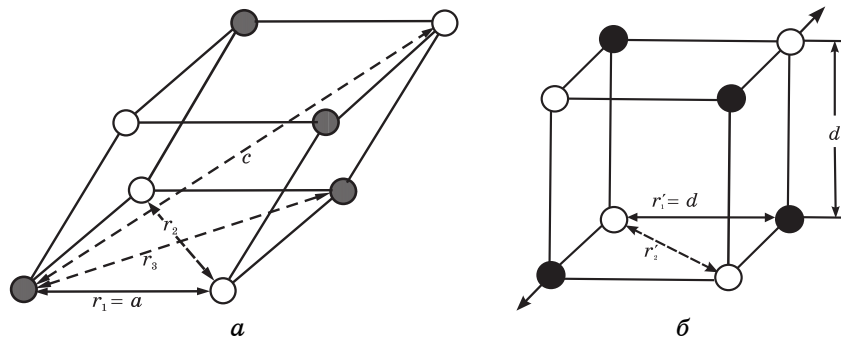
$$F = E - kT \ln G, \quad (2)$$

где  $E$  — внутренняя конфигурационная энергия, определяемая суммой энергий парного взаимодействия фуллеренов,  $G$  — термодинамическая вероятность, определяемая правилами комбинаторики,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

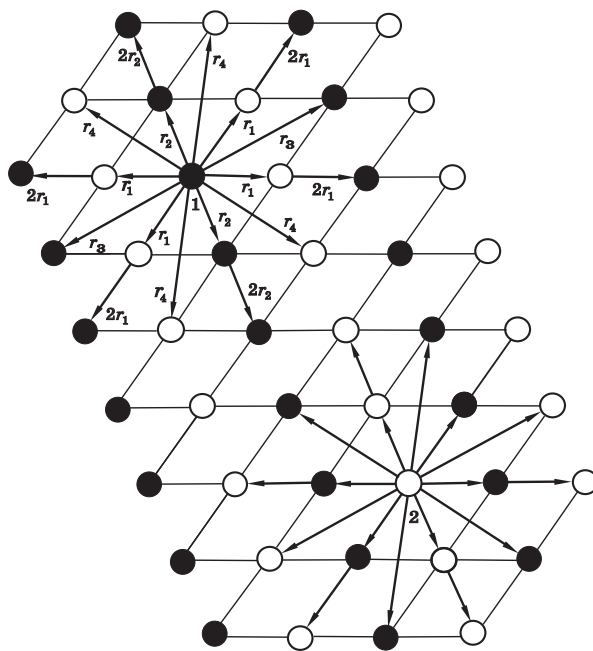
## 2. СВЕРХСТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА

На рисунке 1 представлены упорядоченные структуры, ромбоэдрической (РЭ) и простой кубической (ПК), в предположении, что в упорядоченном состоянии с кубической решеткой формируется сверхструктура  $B1$  типа NaCl, так что каждый из фуллеренов  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  стремится иметь в ближайшем окружении фуллерены другого типа.

Образование ромбоэдрической структуры из простой кубической можно представить, как результат растяжения куба вдоль одной из пространственных диагоналей до ее длины, равной  $c$ . При этом для экспериментальных значений этой длины остальные три пространственные диагонали практически имеют одинаковую длину (две из них точно равны). Растяжение куба по диагонали сближает фулле-



**Рис. 1.** Кристаллические решетки фаз смешанного фуллерита: ромбоэдрическая РЭ (а) и простая кубическая ПК (б).  $a$ ,  $c$ ,  $d$  — параметры решеток. Отмечены расстояния  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  и  $r'_1$ ,  $r'_2$  между узлами в первой и второй координационных сферах. ● — узлы первого типа, законные для фуллеренов  $\Phi_1$ , ○ — узлы второго типа, законные для фуллеренов  $\Phi_2$ .



**Рис. 2.** Плоскость грани кристалла типа (100) РЭ-фазы фуллерита. Жирными прямыми со стрелками отмечены для узлов 1 и 2 расстояния до узлов, взаимодействия молекул на которых учитываются в расчетах. ●, ○ — узлы первого и второго типа фуллеренов  $\Phi_1, \Phi_2$ .

рены, так что в РЭ-фазе каждый фуллерен будет иметь большее количество соседних фуллеренов.

Взаимодействие фуллеренов в ПК-фазе будем учитывать для двух координационных сфер, т.е. на расстояниях  $\sim 2$  нм. Тогда в обеих фазах РЭ и ПК расстояния между фуллеренами, на которых учитывается взаимодействие, равны:

$$r_1 = a, \quad r_2 = \sqrt{10a^2 - c^2}/2, \quad r_3 = \sqrt{6a^2 + c^2}/2, \quad r_4 = \sqrt{6a^2 - c^2}/2, \quad 2r_1, \quad 2r_2$$

— для РЭ-фазы,

$$r'_1 = d, \quad r'_2 = d\sqrt{2} \quad \text{— для ПК-фазы,} \quad (3)$$

где  $r_1, r_2, r_3$  — сторона и диагонали ромба (границ ромбоэдра);  $r'_1, r'_2$  — сторона и диагональ квадрата (границ куба).

На рисунке 2 показаны в плоскости одной из граней ромбоэдра для узла первого и второго типа кристалла РЭ-фазы их соседние узлы на расстояниях (3).

Для экспериментальных значений параметров решеток (1) расстояния (3) в нм равны:

$$r_1 = 1,010, r_2 = 0,924, r_3 = 1,796, r_4 = 1,652, 2r_1 = 2,020, 2r_2 = 1,848, \quad (4)$$

$$r'_1 = 1,420, r'_2 = 2,008.$$

### 3. РАСЧЕТ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПАР

Для учета парного взаимодействия фуллеренов следует определить числа этих пар на расстояниях (3).

В случае РЭ-фазы каждый узел на расстоянии  $r_1$  и  $r_4$  имеет шесть узлов другого типа, а на расстояниях  $r_2, r_3, 2r_1, 2r_2$  шесть узлов того же типа. В случае ПК-фазы каждый узел на расстоянии  $r'_1$  имеет шесть ближайших узлов другого типа и на расстоянии  $r'_2$  — 12 узлов того же типа.

Введем обозначения для каждой фазы.  $2N$  — число всех узлов кристаллической решетки;  $N_1, N_2$  — числа узлов первого и второго типа;

$$N_1 = N_2 = N; \quad (5)$$

$N_{\Phi_1}, N_{\Phi_2}$  — числа фуллеренов сорта  $\Phi_1, \Phi_2$ ;

$$N_{\Phi_1} + N_{\Phi_2} = N_1 + N_2 = 2N; \quad (6)$$

$$c_1 = N_{\Phi_1} / 2N, c_2 = N_{\Phi_2} / 2N \quad (7)$$

— концентрации фуллеренов  $\Phi_1, \Phi_2$  в фуллерите ( $c_1 = x, c_2 = 1 - x$ );

$$c_1 + c_2 = 1; \quad (8)$$

$N_{\Phi_1}^{(1)}, N_{\Phi_1}^{(2)}, N_{\Phi_2}^{(1)}, N_{\Phi_2}^{(2)}$  — числа фуллеренов  $\Phi_1, \Phi_2$  на узлах первого и второго типа;

$$P_{\Phi_1}^{(1)} = N_{\Phi_1} / N_1, P_{\Phi_1}^{(2)} = N_{\Phi_1} / N_2, P_{\Phi_2}^{(1)} = N_{\Phi_2} / N_1, P_{\Phi_2}^{(2)} = N_{\Phi_2} / N_2 \quad (9)$$

— априорные вероятности замещения узлов первого и второго типа фуллеренами сорта  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ ;

$$\eta = 2(P_{\Phi_1}^{(1)} - c_1) \quad (10)$$

— параметр порядка в размещении фуллеренов  $\Phi_1, \Phi_2$  по узлам разного типа.

Вероятности  $P_{\alpha}^{(i)}$  ( $\alpha = \Phi_1, \Phi_2; i = 1, 2$ ) выражаются через параметр порядка  $\eta$  и концентрации  $c_1, c_2$  фуллеренов формулами:

$$P_{\Phi_1}^{(1)} = c_1 + \frac{1}{2}\eta, P_{\Phi_1}^{(2)} = c_1 - \frac{1}{2}\eta, P_{\Phi_2}^{(1)} = c_2 - \frac{1}{2}\eta, P_{\Phi_2}^{(2)} = c_2 + \frac{1}{2}\eta, \quad (11)$$

$N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_\kappa)$  — числа пар фуллеренов  $\alpha, \beta = \Phi_1, \Phi_2$  на расстояниях  $r_\kappa$  при размещении фуллерена  $\alpha$  в узле типа  $i$ , а  $\beta$  — в узле типа  $j$ .

В результате расчета чисел фуллереновых пар на расстояниях (3) получаем:

$$\left. \begin{aligned} N_{\Phi_1\Phi_1}^{(12)}(r_1) &= N_{\Phi_1\Phi_1}^{(12)}(r_4) = 6NP_{\Phi_1}^{(1)}P_{\Phi_1}^{(2)}, \\ N_{\Phi_2\Phi_2}^{(12)}(r_1) &= N_{\Phi_2\Phi_2}^{(12)}(r_4) = 6NP_{\Phi_2}^{(1)}P_{\Phi_2}^{(2)}, \\ N_{\Phi_1\Phi_2}^{(12)}(r_1) &= N_{\Phi_1\Phi_2}^{(12)}(r_4) = 6NP_{\Phi_1}^{(1)}P_{\Phi_2}^{(2)}, \\ N_{\Phi_1\Phi_2}^{(21)}(r_1) &= N_{\Phi_1\Phi_2}^{(21)}(r_4) = 6NP_{\Phi_1}^{(2)}P_{\Phi_2}^{(1)}, \\ N_{\Phi_1\Phi_1}^{(11)}(r_2) &= N_{\Phi_1\Phi_1}^{(11)}(r_3) = N_{\Phi_1\Phi_1}^{(11)}(2r_1) = N_{\Phi_1\Phi_1}^{(11)}(2r_2) = 3NP_{\Phi_1}^{(1)2}, \\ N_{\Phi_2\Phi_2}^{(11)}(r_2) &= N_{\Phi_2\Phi_2}^{(11)}(r_3) = N_{\Phi_2\Phi_2}^{(11)}(2r_1) = N_{\Phi_2\Phi_2}^{(11)}(2r_2) = 3NP_{\Phi_2}^{(1)2}, \\ N_{\Phi_1\Phi_2}^{(11)}(r_2) &= N_{\Phi_1\Phi_2}^{(11)}(r_3) = N_{\Phi_1\Phi_2}^{(11)}(2r_1) = N_{\Phi_1\Phi_2}^{(11)}(2r_2) = 6NP_{\Phi_1}^{(1)}P_{\Phi_2}^{(1)}, \\ N_{\Phi_1\Phi_1}^{(22)}(r_2) &= N_{\Phi_1\Phi_1}^{(22)}(r_3) = N_{\Phi_1\Phi_1}^{(22)}(2r_1) = N_{\Phi_1\Phi_1}^{(22)}(2r_2) = 3NP_{\Phi_1}^{(2)2}, \\ N_{\Phi_2\Phi_2}^{(22)}(r_2) &= N_{\Phi_2\Phi_2}^{(22)}(r_3) = N_{\Phi_2\Phi_2}^{(22)}(2r_1) = N_{\Phi_2\Phi_2}^{(22)}(2r_2) = 3NP_{\Phi_2}^{(2)2}, \\ N_{\Phi_1\Phi_2}^{(22)}(r_2) &= N_{\Phi_1\Phi_2}^{(22)}(r_3) = N_{\Phi_1\Phi_2}^{(22)}(2r_1) = N_{\Phi_1\Phi_2}^{(22)}(2r_2) = 6NP_{\Phi_1}^{(2)}P_{\Phi_2}^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

для РЭ-фазы и

$$\left. \begin{aligned} N_{\Phi_1\Phi_1}^{(11)}(r'_2) &= 6NP_{\Phi_1}^{(1)2}, \\ N_{\Phi_1\Phi_1}^{(12)}(r'_1) &= 6NP_{\Phi_1}^{(1)}P_{\Phi_1}^{(2)}, \quad N_{\Phi_2\Phi_2}^{(11)}(r'_2) = 6NP_{\Phi_2}^{(1)2}, \\ N_{\Phi_2\Phi_2}^{(12)}(r'_1) &= 6NP_{\Phi_2}^{(1)}P_{\Phi_2}^{(2)}, \quad N_{\Phi_1\Phi_2}^{(11)}(r'_2) = 12NP_{\Phi_1}^{(1)}P_{\Phi_2}^{(1)}, \\ N_{\Phi_1\Phi_2}^{(12)}(r'_1) &= 6NP_{\Phi_1}^{(1)}P_{\Phi_2}^{(2)}, \quad N_{\Phi_1\Phi_1}^{(22)}(r'_2) = 6NP_{\Phi_1}^{(2)2}, \\ N_{\Phi_1\Phi_2}^{(21)}(r'_1) &= 6NP_{\Phi_1}^{(2)}P_{\Phi_2}^{(1)}, \quad N_{\Phi_2\Phi_2}^{(22)}(r'_2) = 6NP_{\Phi_2}^{(2)2}, \\ N_{\Phi_1\Phi_2}^{(22)}(r'_2) &= 12NP_{\Phi_1}^{(2)}P_{\Phi_2}^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

для ПК-фазы. Числа пар (12), (13) используем для расчета внутренних ( $E$ ) и далее свободных ( $F$ ) энергий каждой из фаз фуллерита.

#### 4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ РЭ-ФАЗЫ

Свободную энергию РЭ-фазы обозначим  $F_1$ .

Конфигурационную энергию  $E_1$  этой фазы определяем формулой

$$E_1 = - \sum_{\alpha, \beta = \Phi_1, \Phi_2} \sum_{i, j=1, 2} \sum_{\kappa} N_{\alpha\beta}^{(ij)}(r_\kappa) v_{\alpha\beta}(r_\kappa), \quad r_\kappa = r_1, r_2, r_3, r_4, 2r_1, 2r_2, \quad (14)$$

где  $v_{\alpha\beta}(r_k)$  — энергии (с обратным знаком) взаимодействия фуллеренов сорта  $\alpha$ ,  $\beta = \Phi_1, \Phi_2$  на расстояниях  $r_k$ .

Подставляя в (14) числа пар (12), находим энергию  $E_1$ , выраженную через вероятности  $P_\alpha^{(i)}$ , в виде:

$$\begin{aligned} E_1 = & -6N \left\{ P_{\Phi_1}^{(1)} P_{\Phi_1}^{(2)} [v_{11}(r_1) + v_{11}(r_4)] + P_{\Phi_1}^{(1)} P_{\Phi_2}^{(2)} [v_{22}(r_1) + v_{22}(r_4)] + \right. \\ & \left. + \left( P_{\Phi_1}^{(1)} P_{\Phi_2}^{(2)} + P_{\Phi_1}^{(2)} P_{\Phi_2}^{(2)} \right) [v_{12}(r_1) + v_{12}(r_4)] \right\} - \\ & -3N \left\{ \left( P_{\Phi_1}^{(1)^2} + P_{\Phi_1}^{(2)^2} \right) [v_{11}(r_2) + v_{11}(r_3) + v_{11}(2r_1) + v_{11}(2r_2)] + \right. \\ & \left. + \left( P_{\Phi_2}^{(1)^2} + P_{\Phi_2}^{(2)^2} \right) [v_{22}(r_2) + v_{22}(r_3) + v_{22}(2r_1) + v_{22}(2r_2)] + \right. \\ & \left. + 2 \left( P_{\Phi_1}^{(1)} P_{\Phi_2}^{(2)} + P_{\Phi_1}^{(2)} P_{\Phi_1}^{(2)} \right) [v_{12}(r_2) + v_{12}(r_3) + v_{12}(2r_1) + v_{12}(2r_2)] \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом (11) формула для энергии  $E_1$  приобретает вид:

$$E_1 = E_{01} - 3Nw_1\eta_1^2/2, \quad (16)$$

где введены обозначения:

$$E_{01} = -6N (c_1^2 V_{11} + c_2^2 V_{22} + 2c_1 c_2 V_{12}), \quad (17)$$

$$V_{11} = \sum_k v_{11}(r_k), \quad V_{22} = \sum_k v_{22}(r_k), \quad V_{12} = \sum_k v_{12}(r_k), \quad (18)$$

$$w(r_k) = 2v_{12}(r_k) - v_{11}(r_k) - v_{22}(r_k), \quad r_k = r_1, r_2, r_3, r_4, 2r_1, 2r_2, \quad (19)$$

$$w_1 = w(r_1) - w(r_2) - w(r_3) + w(r_4) - w(2r_1) - w(2r_2). \quad (20)$$

Величина  $w_1$  есть энергия упорядочения РЭ-фазы.

В формуле (16) через  $\eta_1$  обозначен параметр порядка РЭ-фазы.

Термодинамическую вероятность  $G_1$  ромбоэдрической фазы определяем правилами комбинаторики:

$$G_1 = \frac{N_1!}{N_{\Phi_1}^{(1)}! N_{\Phi_2}^{(1)}!} \frac{N_2!}{N_{\Phi_1}^{(2)}! N_{\Phi_2}^{(2)}!}. \quad (21)$$

Используя формулу Стирлинга  $\ln X! \cong X(\ln X - 1)$ , справедливую для больших чисел  $X$ , а также формулы (5) и (9), находим натуральный логарифм термодинамической вероятности в виде:

$$G_1 = -N \left( P_{\Phi_1}^{(1)} \ln P_{\Phi_1}^{(1)} + P_{\Phi_1}^{(2)} \ln P_{\Phi_1}^{(2)} + P_{\Phi_2}^{(1)} \ln P_{\Phi_2}^{(1)} + P_{\Phi_2}^{(2)} \ln P_{\Phi_2}^{(2)} \right). \quad (22)$$

Подставляя в (22) формулы (11), получаем:

$$\ln G_1 = -N \left[ \left( c_1 + \frac{1}{2} \eta_1 \right) \ln \left( c_1 + \frac{1}{2} \eta_1 \right) + \left( c_1 - \frac{1}{2} \eta_1 \right) \ln \left( c_1 - \frac{1}{2} \eta_1 \right) + \right.$$

$$+\left(c_2 - \frac{1}{2}\eta_1\right)\ln\left(c_2 - \frac{1}{2}\eta_1\right) + \left(c_2 + \frac{1}{2}\eta_1\right)\ln\left(c_2 + \frac{1}{2}\eta_1\right)\Big]. \quad (23)$$

Теперь по формуле (2) находим свободную энергию РЭ-фазы в расчете на один узел подрешетки:

$$f_1 = \frac{F_1}{N} = -e_1 - \frac{3}{2}w_1\eta_1^2 + kT\Delta_1, \quad (24)$$

где

$$e_1 = 6\left(c_1^2V_{11} + c_2^2V_{22} + 2c_1c_2V_{12}\right) = 6\left(c_1V_{11} + c_2V_{22} + 2c_1c_2W_1\right), \quad (25)$$

$$W_1 = 2V_{12} - V_{11} - V_{22},$$

$$\begin{aligned} \Delta_1 = & \left(c_1 + \frac{1}{2}\eta_1\right)\ln\left(c_1 + \frac{1}{2}\eta_1\right) + \left(c_1 - \frac{1}{2}\eta_1\right)\ln\left(c_1 - \frac{1}{2}\eta_1\right) + \\ & + \left(c_2 - \frac{1}{2}\eta_1\right)\ln\left(c_2 - \frac{1}{2}\eta_1\right) + \left(c_2 + \frac{1}{2}\eta_1\right)\ln\left(c_2 + \frac{1}{2}\eta_1\right). \end{aligned} \quad (26)$$

Полученная формула (24) определяет зависимость свободной энергии РЭ фазы фуллерита от температуры  $T$ , концентраций  $c_1$ ,  $c_2$ , параметра порядка  $\eta_1$  и энергетических констант.

Отметим, что энергия упорядочения  $w_1$  (20) РЭ-фазы, определяемая алгебраической суммой энергий  $w(r_k)$ , которые имеют знаки и (+) и (-), может быть малой. Это значит, что температура упорядочения РЭ-фазы низка. Более того, энергия  $w_1$  может оказаться отрицательной. Тогда в РЭ-фазе может проявляться тенденция к расслоению компонентов.

Температура упорядочения  $T_1$  определяется из условия равновесия состояния —  $\partial f_1 / \partial \eta_1 = 0$ :

$$kT \ln \frac{\left(c_1 + \frac{1}{2}\eta_1\right)\left(c_2 + \frac{1}{2}\eta_1\right)}{\left(c_1 - \frac{1}{2}\eta_1\right)\left(c_2 - \frac{1}{2}\eta_1\right)} = 6w_1\eta_1, \quad (27)$$

из которого при  $\eta_1 \rightarrow 0$  находим температуру фазового перехода порядок-беспорядок в РЭ-фазе

$$kT_1 = 6c_1c_2w_1. \quad (28)$$

Отметим еще, что при малых энергиях  $V_{11}$ ,  $V_{22}$ ,  $V_{12}$  (18) величина  $e_1$  (25) будет слабо зависеть от состава РЭ-фазы, т.е. будем иметь  $e_1 \approx \text{const}$ .



## 5. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПК-ФАЗЫ

Конфигурационную энергию  $E_2$  фазы с простой кубической решеткой определяем по аналогичной формуле (14), в которой энергии взаимодействия фуллеренов  $\alpha, \beta = \Phi_1, \Phi_2$  на расстояниях  $r_\kappa = r'_1, r'_2$  обозначим через  $u_{\alpha\beta}(r_\kappa)$ . Расчет дает формулу

$$E_2 = -6N \left[ P_{\Phi_1}^{(1)} P_{\Phi_1}^{(2)} u_{11}(r'_1) + P_{\Phi_2}^{(1)} P_{\Phi_2}^{(2)} u_{22}(r'_1) + (P_{\Phi_1}^{(1)} P_{\Phi_2}^{(2)} + P_{\Phi_1}^{(2)} P_{\Phi_2}^{(1)}) u_{12}(r'_1) + \right. \\ \left. + (P_{\Phi_1}^{(1)^2} + P_{\Phi_1}^{(2)^2}) u_{11}(r'_2) + (P_{\Phi_2}^{(1)^2} + P_{\Phi_2}^{(2)^2}) u_{22}(r'_2) + 2(P_{\Phi_1}^{(1)} P_{\Phi_2}^{(1)} + P_{\Phi_1}^{(2)} P_{\Phi_2}^{(2)}) u_{12}(r'_2) \right], \quad (29)$$

где энергия  $E_2$  выражена через априорные вероятности  $P_\alpha^{(i)}$ , и формулу

$$E_2 = E_{02} - 3Nw_2\eta_2^2/2 \quad (30)$$

зависимости энергии  $E_2$  от состава ПК-фуллерита, параметра порядка  $\eta_2$  в нем и энергетических констант. В (30) обозначено:

$$E_{02} = -6N (c_1^2 U_{11} + c_2^2 U_{22} + 2c_1 c_2 U_{12}), \quad (31)$$

$$w_2 = w(r'_1) - 2w(r'_2), \quad (32)$$

$$w(r'_1) = 2u_{12}(r'_1) - u_{11}(r'_1) - u_{22}(r'_1), \quad (33)$$

$$w(r'_2) = 2u_{12}(r'_2) - u_{11}(r'_2) - u_{22}(r'_2),$$

$$U_{11} = u_{11}(r'_1) + 2u_{11}(r'_2), \quad U_{22} = u_{22}(r'_1) + 2u_{22}(r'_2), \quad U_{12} = u_{12}(r'_1) + 2u_{12}(r'_2). \quad (34)$$

Расчет термодинамической вероятности  $G_2$  дает те же (22) и (23) формулы, что были получены для РЭ-фазы, в последней из которых следует брать параметр порядка  $\eta_2$  ПК-фазы.

Свободная энергия фуллерита с простой кубической решеткой в расчете на один узел подрешетки будет определяться формулой

$$f_2 = \frac{F_2}{N} = -e_2 - \frac{3}{2} w_2 \eta_2^2 + kT \Delta_2, \quad (35)$$

дающей ее зависимость от температуры  $T$ , концентраций  $c_1, c_2$  параметра порядка  $\eta_2$  и энергетических констант. В (35) обозначено:

$$e_2 = 6 (c_1^2 U_{11} + c_2^2 U_{22} + 2c_1 c_2 U_{12}) = 6 (c_1 U_{11} + c_2 U_{22} + 2c_1 c_2 W_2), \quad (36)$$

$$W_2 = 2U_{12} - U_{11} - U_{22},$$

$$\Delta_2 = \left( c_1 + \frac{1}{2} \eta_2 \right) \ln \left( c_1 + \frac{1}{2} \eta_2 \right) + \left( c_1 - \frac{1}{2} \eta_2 \right) \ln \left( c_1 - \frac{1}{2} \eta_2 \right) +$$

$$+ \left( c_2 - \frac{1}{2} \eta_2 \right) \ln \left( c_2 - \frac{1}{2} \eta_2 \right) + \left( c_2 + \frac{1}{2} \eta_2 \right) \ln \left( c_2 + \frac{1}{2} \eta_2 \right). \quad (37)$$

Упорядочение фуллеренов в ПК-фазе определяется энергией  $w_2$  (32) и обусловлено взаимодействием фуллеренов в первой координационной сфере. Взаимодействие же во второй координационной сфере уменьшает энергию упорядочения. Однако это уменьшение незначительно, т.к. расстояние  $r'_2$  намного больше, чем  $r'_1$  (4).

Можно предположить, что температура упорядочения  $T_2$  ПК-фазы достаточно велика — выше комнатной температуры  $kT = 2,53 \cdot 10^{-2}$  эВ; поэтому в фазовой смеси параметр порядка  $\eta_2$  ПК-фазы при комнатной температуре достаточно велик.

Температура упорядочения  $T_2$  определяется условием термодинамического равновесия —  $\partial f_2 / \partial \eta_2 = 0$ :

$$kT \ln \frac{\left( c_1 + \frac{1}{2} \eta_2 \right) \left( c_2 + \frac{1}{2} \eta_2 \right)}{\left( c_1 - \frac{1}{2} \eta_2 \right) \left( c_2 - \frac{1}{2} \eta_2 \right)} = 6w_2 \eta_2, \quad (38)$$

из которого при  $\eta_2 \rightarrow 0$  получаем температуру фазового перехода порядок–беспорядок в ПК-фазе

$$kT_2 = 6c_1 c_2 w_2. \quad (39)$$

## 6. ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМЕШАННОГО ФУЛЛЕРИТА. ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Для оценки структурного фазового превращения фуллерита, оценки температуры фазового перехода, построения диаграммы состояния, оценки равновесных концентраций фуллеренов в фазах следует оценить энергетические параметры материала.

Задача эта выполнена с использованием экспериментальных данных о проявлении при комнатной температуре в фуллерите ромбоэдрической фазы в интервале концентраций  $0 \leq c_1 \leq 0,23$  фуллерена  $\Phi_1$  и фазы с простой кубической решеткой в интервале  $0,83 \leq c_1 \leq 1$  того же фуллерена  $\Phi_1$ .

Предполагалось при этом, что энергия упорядочения  $w_1$  (20) РЭ-фазы мала, т.е. что РЭ-фаза при комнатной температуре неупорядоченная, а также что концентрационная зависимость энергетического параметра  $e_1$  (25) слабая, т.е. что  $e_1 \approx \text{const}$ .

Предполагалось также, что ПК-фаза при комнатной температуре максимально упорядоченная, т.е. что параметр порядка  $\eta_2$  равен

$$\eta_2 = \eta_m = \begin{cases} 2c_1 & \text{при } c_1 \leq 0,5, \\ 2c_2 & \text{при } c_1 \geq 0,5. \end{cases} \quad (40)$$

Кроме того, поскольку энергетический параметр  $e_2$  (36) является квадратичной функцией концентрации  $c_1$ , зависимость  $e_2 = e_2(c_1)$  аппроксимировалась функцией

$$e_2 = e_{02} + \alpha c_1^2. \quad (41)$$

В этом случае свободные энергии  $f_1$  (24) и  $f_2$  (35) равны:

$$f_1 = -e_1 + 2kT(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2), \quad (42)$$

$$f_2 = -(e_{02} - \alpha c_1^2) - 1,5w_2\eta_m^2 + \\ + kT \begin{cases} 2c_1 \ln 2c_1 + (c_2 - c_1) \ln (c_2 - c_1) & \text{при } c_1 \leq 0,5, \\ 2c_2 \ln 2c_2 + (c_1 - c_2) \ln (c_1 - c_2) & \text{при } c_1 \geq 0,5. \end{cases} \quad (43)$$

Известно, что формироваться в системе должна фаза, свободная энергия которой меньше в сравнении с энергией другой возможной фазы. Поэтому при комнатной температуре  $kT = 2,53 \cdot 10^{-2}$  эВ должны быть справедливы неравенства

$$f_1 \leq f_2 \text{ при } c_1 \leq 0,23, \quad f_1 \geq f_2 \text{ при } c_1 \geq 0,83; \quad (44)$$

при этом знаки равенства должны выполняться соответственно в точках  $c_1 = 0,23$  и  $0,83$ . Равенства и неравенства записывались для концентраций  $c_1$ : 1) 0,2, 2) 0,23, 3) 0,83, 4) 0,9. Расчеты позволили получить такие значения энергетических параметров (в эВ):

$$e_1 = -1,686 \cdot 10^{-2}, \quad e_{02} = -1,650 \cdot 10^{-2}, \quad w_2 = 2,950 \cdot 10^{-2}, \quad \alpha = 0,199 \cdot 10^{-2}. \quad (45)$$

Как видим из (45), энергия упорядочения  $w_2$  ПК-фазы действительно оказалась выше энергии  $kT = 2,53 \cdot 10^{-2}$  эВ, соответствующей комнатной температуре. Это указывает на реалистичность упрощающих предположений, принятых выше для оценки энергетических параметров.

Поскольку в точках фазового перехода свободные энергии фаз должны быть равными, то, приравнявая функции (42), (43), можно приближенно оценить температуру  $T_0$  фазового превращения:

$$kT_0 = \frac{-e_1 + e_{02} + \alpha c_1^2 + 1,5w_2\eta_m^2}{\Delta'_2 - \Delta'_1}, \quad (46)$$

где величину  $\eta_m$  следует брать из (40), и через  $\Delta'_1$ ,  $\Delta'_2$  обозначены величины  $\Delta'_1 = \Delta_{\eta=0}$ ,  $\Delta'_2 = \Delta_{\eta=\eta_m}$ , равные

$$\Delta'_1 = c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2, \quad (47)$$

$$\Delta'_2 = \begin{cases} 2c_1 \ln 2c_1 + (c_2 - c_1) \ln (c_2 - c_1), & \text{при } c_1 \leq 0,5, \\ 2c_2 \ln 2c_2 + (c_1 - c_2) \ln (c_1 - c_2), & \text{при } c_1 \geq 0,5. \end{cases} \quad (48)$$

По формулам (46)–(48) для энергетических параметров (45) была оценена температура фазового перехода РЭ-фаза  $\leftrightarrow$  ПК-фаза и построена диаграмма состояния, которая представлена на рис. 3 пунктирной кривой. Как видно из этого рисунка, при низких температурах почти во всем концентрационном интервале фуллерена  $\Phi_1$  должна формироваться упорядоченная ПК-фаза. И только при очень малых концентрациях  $c_1$  может проявиться РЭ-фаза. При комнатной температуре  $kT = 2,53 \cdot 10^{-2}$  эВ от  $c_1 = 0$  до 0,23 имеем РЭ-фазу, что соответствует экспериментальным данным, а при  $c_1 \geq 0,83$  опять-таки в соответствии с экспериментом имеем ПК-фазу. С повышением температуры интервал реализации РЭ-фазы увеличивается, и при высоких температурах почти во всем концентрационном интервале уже должна формироваться РЭ-фаза.

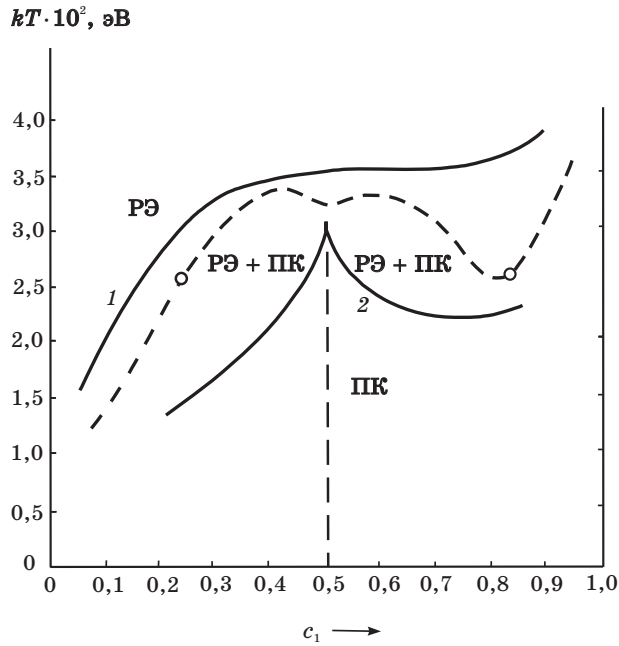
Описанная диаграмма состояния, как отмечалось, является приближенной, поскольку не учитывает двухфазного состояния системы, которое должно проявляться при структурных фазовых превращениях, являющихся переходами первого рода.

Для построения более реальной диаграммы состояния строились графики концентрационных зависимостей свободных энергий  $f_1$  (42),  $f_2$  (43) для разных температур. По этим графикам с использованием метода общих касательных определялись концентрационные области одно- и двухфазных состояний системы для каждой из выбранных значений температур.

На рисунке 4 приведены некоторые графики свободных энергий  $f_1 = f_1(c_1)$ ,  $f_2 = f_2(c_1)$ , построенные по формулам (42), (43) для температур  $kT \cdot 10^{-1} = 1,5, 2, 3, 4$  эВ, на которых кружочками отмечены точки пересечения этих кривых.

На рисунке 3 сплошными кривыми показана диаграмма состояния смешанного фуллерита, построенная по методу общих касательных, на которой уже отмечена концентрационная область двухфазного состояния фуллерита. По кривым этой диаграммы также видно, что при низких температурах почти во всем концентрационном интервале должна формироваться ПК-фаза, а при высоких температурах — РЭ-фаза. Пик вблизи стехиометрического состава фуллерита на нижней кривой фазовой диаграммы обусловлен процессом упорядочения в ПК-фазе.

Двухфазовость состояния смешанного фуллерита проявляется в



**Рис. 3.** Диаграмма состояния смешанного фуллерита  $\Phi_1$ – $\Phi_2$  с ромбоэдрической и простой кубической фазами. Сплошные кривые построены по методу общих касательных, пунктирные — по равенству свободных энергий фаз. Кружочками отмечены точки на пунктирной кривой, соответствующие экспериментальным данным, по которым оценивались энергетические параметры системы.

достаточно широких концентрационных и температурных интервалах. При этом количество каждой из фаз, РЭ и ПК, для каждого состава фуллерита при любой температуре может быть оценено, как известно, по правилу отрезков.

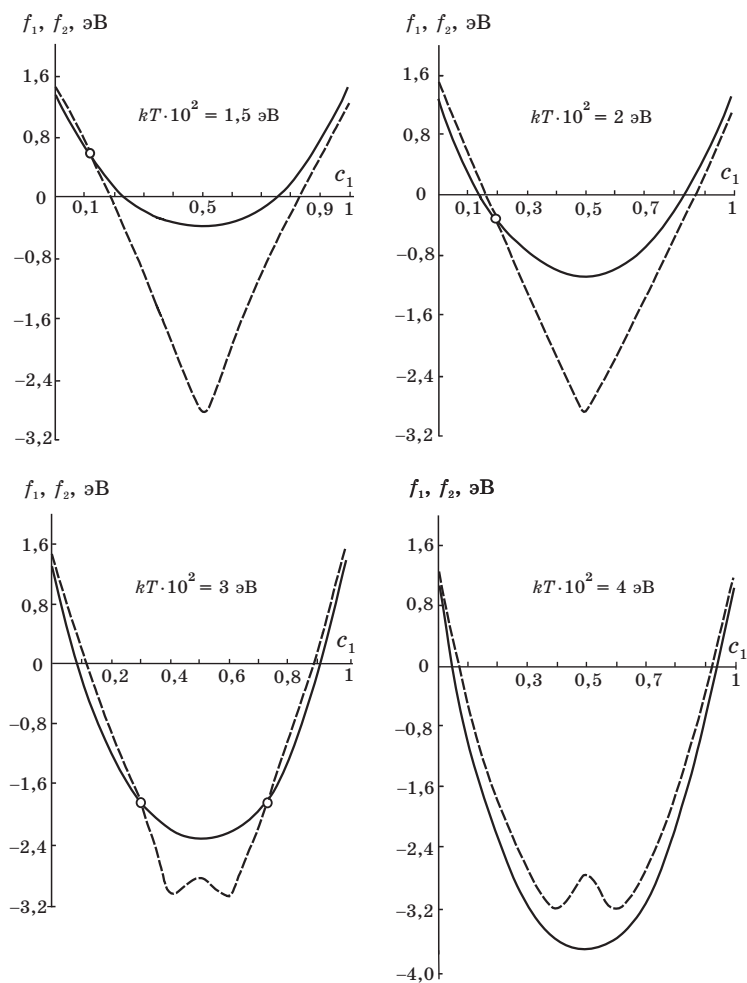
### 7. РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ В ДВУХФАЗОВОМ ФУЛЛЕРИТЕ

Рассматриваем двухфазовую смесь фуллерита из ромбоэдрической и простой кубической фаз. Обозначим число фуллеренов в каждой фазе через  $N'$  и  $N''$ . Тогда

$$N' = N_{\Phi_1}^{(1)} + N_{\Phi_2}^{(1)}, \quad N'' = N_{\Phi_1}^{(2)} + N_{\Phi_2}^{(2)}, \quad 2N = N' + N'', \quad (49)$$

где  $N_{\alpha}^{(j)}$  ( $\alpha = \Phi_1, \Phi_2; j = 1, 2$ ) — число фуллеренов сорта  $\alpha$  в  $j$ -й фазе ( $j = 1$  для РЭ-фазы и  $j = 2$  для ПК-фазы).

Для упрощения решения задачи рассматриваем неупорядочен-



**Рис. 4.** Графики концентрационных зависимостей свободных энергий  $f_1$ ,  $f_2$  РЭ- и ПК-фазы (сплошные и пунктирные кривые) соответственно, построенные по формулам (42), (43) для разных температур  $kT \cdot 10^2 = 1,5, 2, 3, 4$  эВ. Кружочками отмечены точки пересечения кривых.

ные фазы, когда  $\eta_i = 0$ .

Свободные энергии каждой из фаз в системе удобно выразить через величины  $N_\alpha^{(j)}$ . Они будут равны:

$$\begin{aligned}
 F_1 = & -\frac{6}{N_{\Phi_1}^{(1)} + N_{\Phi_2}^{(1)}} \left( N_{\Phi_1}^{(1)2} V_{11} + N_{\Phi_2}^{(1)2} V_{22} + 2N_{\Phi_1}^{(1)} N_{\Phi_2}^{(1)} V_{12} \right) + \\
 & + 2kT \left[ N_{\Phi_1}^{(1)} \ln N_{\Phi_1}^{(1)} + N_{\Phi_2}^{(1)} \ln N_{\Phi_2}^{(1)} - \left( N_{\Phi_1}^{(1)} + N_{\Phi_2}^{(1)} \right) \ln \left( N_{\Phi_1}^{(1)} + N_{\Phi_2}^{(1)} \right) \right], \quad (50)
 \end{aligned}$$

$$F_2 = -\frac{6}{N_{\Phi_1}^{(2)} + N_{\Phi_2}^{(2)}} \left( N_{\Phi_1}^{(2)2} U_{11} + N_{\Phi_2}^{(2)2} U_{22} + 2N_{\Phi_1}^{(2)} N_{\Phi_2}^{(2)} U_{12} \right) + \quad (51)$$

$$+ 2kT \left[ N_{\Phi_1}^{(2)} \ln N_{\Phi_1}^{(2)} + N_{\Phi_2}^{(2)} \ln N_{\Phi_2}^{(2)} - \left( N_{\Phi_1}^{(2)} + N_{\Phi_2}^{(2)} \right) \ln \left( N_{\Phi_1}^{(2)} + N_{\Phi_2}^{(2)} \right) \right].$$

Равновесный состав смешанного фуллерита определяется из условия минимума свободной энергии системы.

Для решения поставленной задачи удобно использовать метод неопределенного множителя Лагранжа. Для этого составляем функцию

$$\Psi = F_1 + F_2 + \lambda \phi, \quad (52)$$

где  $\lambda$  — множитель Лагранжа, сопоставленный условию связи величин  $N_{\alpha}^{(j)}$ :

$$\phi \equiv N_{\Phi_1}^{(1)} + N_{\Phi_2}^{(1)} + N_{\Phi_1}^{(2)} + N_{\Phi_2}^{(2)} - 2N = 0. \quad (53)$$

Равновесные значения чисел  $N_{\alpha}^{(j)}$  определяются из условий

$$\partial \Psi / \partial N_{\alpha}^{(j)} = 0, \quad \alpha = \Phi_1, \Phi_2, \quad j = 1, 2 \quad (54)$$

или из условий

$$\begin{aligned} \partial F_1 / \partial N_{\Phi_1}^{(1)} + \lambda \partial \phi / \partial N_{\Phi_1}^{(1)} &= 0, \quad \partial F_1 / \partial N_{\Phi_2}^{(1)} + \lambda \partial \phi / \partial N_{\Phi_2}^{(1)} = 0, \\ \partial F_2 / \partial N_{\Phi_1}^{(2)} + \lambda \partial \phi / \partial N_{\Phi_1}^{(2)} &= 0, \quad \partial F_2 / \partial N_{\Phi_2}^{(2)} + \lambda \partial \phi / \partial N_{\Phi_2}^{(2)} = 0, \end{aligned} \quad (55)$$

которые дают уравнения:

$$\begin{aligned} c_1^{(1)2} V_{11} + c_2^{(1)2} V_{22} + 2c_1^{(1)} c_2^{(1)} V_{12} - 2 \left( c_1^{(1)} V_{11} + c_2^{(1)} V_{12} \right) + 2kT \ln c_1^{(1)} + \lambda &= 0, \\ c_1^{(1)2} V_{11} + c_2^{(1)2} V_{22} + 2c_1^{(1)} c_2^{(1)} V_{12} - 2 \left( c_2^{(1)} V_{22} + c_1^{(1)} V_{12} \right) + 2kT \ln c_2^{(1)} + \lambda &= 0, \\ c_1^{(2)2} U_{11} + c_2^{(2)2} U_{22} + 2c_1^{(2)} c_2^{(2)} U_{12} - 2 \left( c_1^{(2)} U_{11} + c_2^{(2)} U_{12} \right) + 2kT \ln c_1^{(2)} + \lambda &= 0, \\ c_1^{(2)2} U_{11} + c_2^{(2)2} U_{22} + 2c_1^{(2)} c_2^{(2)} U_{12} - 2 \left( c_2^{(2)} U_{22} + c_1^{(2)} U_{12} \right) + 2kT \ln c_2^{(2)} + \lambda &= 0, \end{aligned} \quad (56)$$

где введены концентрации фуллеренов в фазах фуллерита:

$$c_1^{(1)} = N_{\Phi_1}^{(1)} / N', \quad c_2^{(1)} = N_{\Phi_2}^{(1)} / N', \quad c_1^{(2)} = N_{\Phi_1}^{(2)} / N'', \quad c_2^{(2)} = N_{\Phi_2}^{(2)} / N'', \quad (57)$$

которые связаны соотношениями:

$$c_1^{(1)} + c_2^{(1)} = 1, \quad c_1^{(2)} + c_2^{(2)} = 1. \quad (58)$$

Из уравнений (56) легко исключается множитель Лагранжа; в

результате с учетом (58) получаем соотношения:

$$c_1^{(1)} = \left[ \exp \frac{6(V_{22} - V_{12} + w_1 c_1^{(1)})}{kT} + 1 \right]^{-1}, \quad c_2^{(1)} = \left[ \exp \frac{6(V_{11} - V_{12} + w_1 c_2^{(1)})}{kT} + 1 \right]^{-1},$$

$$c_1^{(2)} = \left[ \exp \frac{6(U_{22} - U_{12} + w_2 c_1^{(2)})}{kT} + 1 \right]^{-1}, \quad c_2^{(2)} = \left[ \exp \frac{6(U_{11} - U_{12} + w_2 c_2^{(2)})}{kT} + 1 \right]^{-1},$$
(59)

которые, как легко убедиться, удовлетворяют уравнениям связи (58).

Формулы (59) позволяют выяснить характер температурной зависимости равновесных концентраций фуллеренов в смешанном фуллерите. Строились графики  $c_1^{(1)} = c_1^{(1)}(T)$  и  $c_1^{(2)} = c_1^{(2)}(T)$  в предположении, что  $w_1 \approx 0$  и  $w_2 = 2,95 \cdot 10^{-2}$  эВ (45).

Функции  $c_1^{(1)}(T)$ ,  $c_1^{(2)}(T)$  записываем в виде:

$$c_1^{(1)} = \left[ \exp \frac{6(V_{12} - V_{11})}{kT} + 1 \right]^{-1} \quad \text{для РЭ-фазы,} \quad (60)$$

$$c_1^{(2)} = \left\{ \exp \frac{6[(U_{12} - U_{11}) - w_2(1 - c_1^{(2)})]}{kT} + 1 \right\}^{-1} \quad \text{для ПК-фазы.} \quad (61)$$

Энергетические параметры  $V_{12} - V_{11}$ ,  $U_{12} - U_{11}$  оценивались из экспериментальных данных:

$$c_1^{(1)} = 0,23 \quad \text{при } kT = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \quad \text{для РЭ-фазы,} \quad (62)$$

$$c_1^{(2)} = 0,83 \quad \text{при } kT = 2,53 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \quad \text{для ПК-фазы.}$$

В результате расчета получаем:

$$V_{12} - V_{11} = V_{22} - V_{12} = w_1 - (V_{12} - V_{11}) = 0,510 \cdot 10^{-2} \text{ эВ,}$$

$$U_{12} - U_{11} = -0,167 \cdot 10^{-2} \text{ эВ, } U_{12} - U_{22} = w_2 - (U_{12} - U_{11}) = 3,117 \cdot 10^{-2} \text{ эВ.} \quad (63)$$

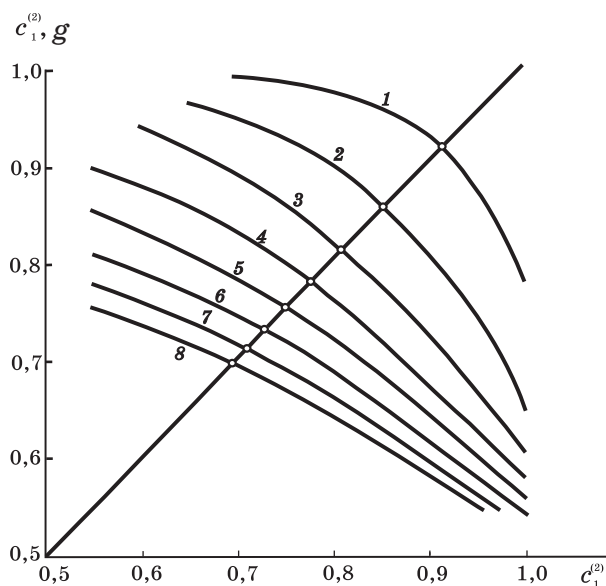
Построение кривых  $c_1^{(2)}(T)$  проводилось графически по точкам пересечения функции

$$g(c_1^{(2)}) = \left\{ \exp \frac{6[U_{12} - U_{11} - w_2(1 - c_1^{(2)})]}{kT} + 1 \right\}^{-1}, \quad (64)$$

соответствующей разным температурам, с прямой  $c_1^{(2)}$  (рис. 5).

На рисунке 6 представлены графики температурных зависимостей





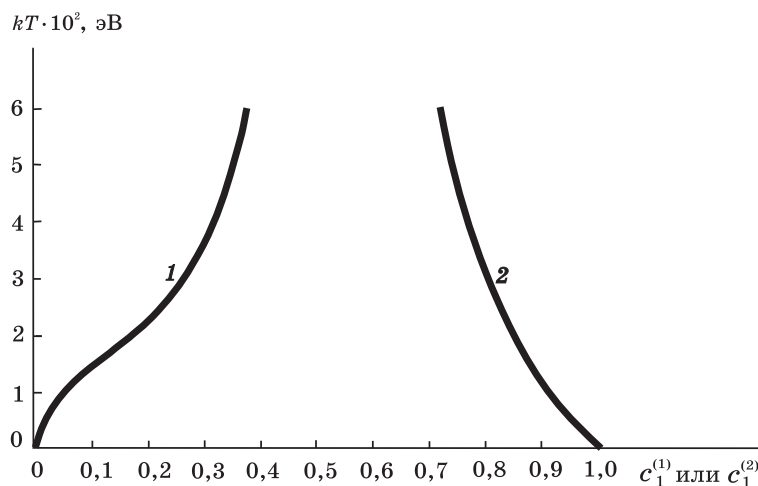
**Рис. 5.** К построению графика температурной зависимости равновесной концентрации  $c_1^{(2)}$  ПК-фазы фуллерита. Кривые 1, 2, ... , 8 соответствуют температурам, равным  $kT \cdot 10^2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  эВ. Кружочками отмечены точки пересечения прямой  $c_1^{(2)}$  с кривыми  $g(c_1^{(2)})$  (64), определяющие величины  $c_1^{(2)}$  для всех выбранных температур.

равновесной концентрации фуллерена  $\Phi_1$  в РЭ- и ПК-фазах смешанного фуллерита, построенные по формулам (60), (61) для энергетических параметров (45), (63). Как видно из рис. 6, с повышением  $T$  концентрация фуллерена  $\Phi_1$  в РЭ-фазе увеличивается, а в ПК-фазе уменьшается. Это обстоятельство согласуется с полученными результатами по построению фазовой диаграммы: кривые 1 и 2 рис. 6 соответствуют участкам 1 и 2 на диаграмме состояния рис. 3.

Отметим еще, что построенные кривые  $c_1^{(1)}(T)$ ,  $c_1^{(2)}(T)$  определяют также характер температурной зависимости растворимости фуллеренов в РЭ- и ПК-фазах смешанного фуллерита.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная статистическая теория фазового расслоения смешанного фуллерита  $C_{60}-C_{70}$  позволила объяснить и обосновать структурные фазовые превращения типа ромбоэдрическая фаза  $\leftrightarrow$   $\leftrightarrow$  простая кубическая фаза, которые должны совершаться с изменением состава фуллерита, что соответствует экспериментальным данным, согласно которым смешанный фуллерит имеет РЭ-фазу при концентрации фуллерена  $C_{60}$ , равной 0,23, и ПК-фазу при кон-



**Рис. 6.** Температурные зависимости равновесных концентраций  $c_1^{(1)}$  (кривая 1),  $c_1^{(2)}$  (кривая 2) РЭ- и ПК-фаз фуллерита соответственно. Кривые 1 и 2 соответствуют участкам 1 и 2 на диаграмме состояния рис. 3.

центрации того же фуллерена, равной 0,83, если температура материала комнатная.

Расчет свободных энергий фуллерита и его фаз позволил установить их зависимость от температуры, концентраций составляющих, степени упорядоченности фаз и энергетических параметров. Рассчитана температура фазового превращения в зависимости от состава фуллерита. Построена диаграмма состояния системы, определяющая температурные и концентрационные области формирования РЭ-, ПК-фаз, а также области двухфазового состояния. Установлено, что при низких температурах почти во всем концентрационном интервале должна реализовываться ПК-фаза, при высоких — РЭ-фаза. Двухфазовое состояние может наблюдаться в области температур  $kT$  примерно от  $1,5 \cdot 10^{-12}$  эВ до  $3,4 \cdot 10^{-12}$  эВ. Представляет интерес экспериментальная проверка последнего обстоятельства.

Из условий термодинамического равновесия системы оценены температурные зависимости концентраций фуллеренов в смешанном фуллерите. Показано, что концентрация фуллерена  $C_{60}$  с повышением температуры в РЭ-фазе должна увеличиваться, а в ПК-фазе уменьшаться. Таким же должен быть характер температурной зависимости растворимостей фуллеренов в фазах фуллерита. Этот результат также интересно проверить экспериментально.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Вовк, А. П. Исакина, А. С. Гарбуз, Ю. Г. Кравченко, *Фуллерены и*

- фуллереноподобные структуры* (Минск: БГУ: 2000), с. 75.
2. M. S. Voba, T. S. L., R. Balasubramajan et al., *Journ. Phys. Chem.*, **98**: 1333 (1994).
  3. K. Kniaz, J. E. Fisher, L. A. Girifalco et al., *Sol. State Comm.*, **96**: 739 (1995).
  4. D. Havlik, W. Schranz, M. Haluska, H. Kuzmany, and P. Rogl, *Sol. State Comm.*, **104**: 775 (1997).
  5. Б. В. Лебедев, К. Б. Жогова, Т. А. Быкова, Б. С. Каверин, *Изв. РАН. Сер. хим.*, **8**: 2229 (1996).
  6. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *Усп. физ. наук.*, **166**, № 8: 893 (1996).
  7. Ю. М. Шульга, Б. П. Тарасов, *Фуллерены и фуллереноподобные структуры* (Минск: БГУ: 2000), с. 14.
  8. В. И. Трефилов, Д. В. Щур, Б. П. Тарасов, Ю. М. Шульга, А. В. Черногоренко, В. К. Пишук, С. Ю. Загинайченко, *Фуллерены — основа материалов будущего* (Киев: АДЕФ: 2001).
  9. В. Р. Tarasov, *Proceed. of HMSCMH. NATO Sci. Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers: 2002), vol. **71**, p. 283.
  10. З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2002).
  11. Z. A. Matysina, D. V. Schur, S. Yu. Zaginaichenko, V. B. Molodkin, A. P. Shpak, *Proceed. of HMSCCH. NATO Sci. Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers: 2004), vol. **172**, p. 1.
  12. L. E. Hall, D. R. McKenzie, M. J. Attalla, A. M. Vassallo, R. L. Davis, J. B. Dunlop, and D. J. H. Cockayne, *Journ. Phys. Chem.*, **97**: 5741 (1993).
  13. A. I. Kolesnikov, V. E. Antonov, I. O. Bashkin, G. Grosse, A. P. Moravsky, A. Yu. Muzychka, E. G. Ponyatovsky, and F. E. Wagner, *Journ. Phys. Condens. Matter*, **9**: 2831 (1997).
  14. Н. Ф. Гольдшлегер, А. П. Моравский, *Усп. химии*, **66**, № 4: 353 (1997).
  15. З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Изв. вузов. Физика*, № 2: 100 (1999).
  16. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, and V. A. Chumak, *Proceed. 13th World Hydrogen Energy Conf.* (Beijing, China: 2000), p. 1216.
  17. S. Yu. Zaginaichenko, Z. A. Matysina, D. V. Schur, V. A. Chumak, *Proceed. of HMSCMH. NATO Sci. Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Academic Publishers: 2002), vol. **71**, p. 429.
  18. С. Ю. Загинайченко, З. А. Матысина, Д. В. Щур, В. А. Чумак, В. К. Пишук, *Альтернативная энергетика и экология*, № 1: 49 (2002).
  19. D. V. Schur, Z. A. Matysina, and S. Yu. Zaginaichenko, *Proceed. of HMSCCN. NATO Sci. Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry* (Dordrecht–Boston–London: Kluwer Acad. Publishers: 2004), **172**, p. 25.
  20. С. Ю. Загинайченко, З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Наноразмерные системы: электронное, атомное строение и свойства: Сб. тез. конф.* (Киев: Академ-периодика: 2004).
  21. З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур, *Порядки различного типа в кристаллах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2005).
  22. W. I. David, R. M. Ibberson, T. J. Dennis, J. P. Harr, and K. Prassides, *Europhys. Lett.*, **18**: 219 (1992).
  23. R. Blinc, J. Selinger, J. Dolinsek, and D. Arcon, *Phys. Rev.*, **49**: 4993 (1994).
  24. Е. Е. Тареева, Т. И. Щелкачева, *Теор. и мат. физика*, **121**, № 3: 479 (1999).

25. Э. А. Штейман, *Наука — производству*, № 2: 61 (2001).
26. Т. Л. Макарова, *Физика и механика полупроводников*, **35**, № 3: 257 (2001).
27. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов* (Москва: ГИФМЛ: 1958).
28. А. А. Смирнов, *Молекулярно-кинетическая теория металлов* (Москва: Наука: 1966).
29. З. А. Матысина, *Молекулярно-кинетическая теория упорядочивающихся твердых растворов* (Днепропетровск: ДГУ: 1978).
30. З. А. Матысина, *Атомный порядок и свойства сплавов* (Днепропетровск: ДГУ: 1981).
31. L. A. Girifalco, *Journ. Phys. Chem.*, **96**: 858 (1992).
32. В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь, *Усп. физ. наук*, **168**: 1195 (1995).