

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.48.De, 61.72.Bb, 64.60.Cn, 64.75.Gh, 65.40.Ba, 81.05.ub

Фазовые превращения и теплоемкость в кристаллах фторфуллеренов

С. Ю. Загинайченко, З. А. Матыгина*, Д. В. Щур

*Институт проблем материаловедения им И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

**Днепропетровский национальный университет,
ул. Гагарина, 72,
49000 Днепропетровск, Украина*

На базе молекулярно-кинетических представлений разработана теория фазового перехода типа порядок–беспорядок в смеси фторфуллеренов: переход от упорядоченной ОЦТ-структуры в неупорядоченную ГЦК-структуру. Рассчитаны свободные энергии фаз, определена их зависимость от температуры, состава материала, степени упорядоченности и энергетических констант. Рассчитана температура фазового перехода. Построена диаграмма состояния, определяющая температурную и концентрационную области формирования ОЦТ-, ГЦК-фаз, а также область реализации двух ОЦТ- и ГЦК-фаз. Рассчитана конфигурационная теплоемкость ОЦТ-фазы, определена ее температурная зависимость и ее пикообразное возрастание вблизи температуры фазового перехода. Последнее соответствует экспериментальным данным.

На базі молекулярно-кінетичних уявлень розроблено теорію фазового переходу лад–безлад у суміші флюорфуллеренів: перехід від упорядкованої ОЦТ-структури у неупорядковану ГЦК-структуру. Розраховано вільні енергії фаз, визначено їх залежність від температури, складу матеріялу, ступеня впорядкованості і енергетичних констант. Виконано розрахунок температури фазового переходу. Побудовано діаграму стану, яка визначає температурну та концентраційну області формування ОЦТ-, ГЦК-фаз, а також область реалізації двох ОЦТ- і ГЦК-фаз. Розраховано конфігураційну теплоємність ОЦТ-фазы, визначено її температурну залежність та її пікоподібне зростання поблизу температури фазового переходу. Теоретичні розрахунки відповідають експериментальним даним.

On the basis of molecular-kinetic conceptions, the theory of order–disorder phase transition is developed for the mixture of fluorofullerenes: transition from the ordered b.c.t. structure to the disordered f.c.c. structure. The free

energies of these phases are defined, their dependences on temperature, composition of material, the degree of order and energy constants are determined. The temperatures of phase transitions are calculated. The constitution diagram is plotted. This diagram determines the temperature and concentration areas of b.c.t. and f.c.c. phases formation as well as the region of concurrent realization of both b.c.t. and f.c.c. phases. The configuration heat capacity of b.c.t. phase and its temperature dependence are determined. The peak-shaped increase of heat capacity in the vicinity of the temperature of phase transition is shown, and this fact is consistent with experiment.

Ключевые слова: фторфуллерен, молекулярно-кинетическая теория, фазовый переход, диаграмма состояния, теплоемкость.

(Получено 9 октября 2009 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивные научные исследования фуллеренов последних лет привели к открытию тысяч новых соединений, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Большой интерес представляют фторфуллерены. Среди неорганических производных фуллеренов они обладают высокой термодинамической устойчивостью в сравнении, например, с хлоридами, бромидами, оксидами, проявляют гораздо большее разнообразие. Присоединение атомов фтора к молекулам C_{60} значительно изменяет физические свойства последних.

Возникает перспектива получения новых материалов с необычными свойствами и отсюда растущий интерес к фторидным производным фуллеренов.

Твердофазное фторирование кристаллов C_{60} молекулярным потоком фтора F_2 в первую очередь вызывает появление молекул $C_{60}F_{36}$, которые обладают повышенной стабильностью [1–7]. В них атомная связь C–F достаточно сильная. Следующие атомы фтора имеют менее сильную связь с молекулами C_{60} . Присоединение дополнительных 12 атомов фтора в зависимости от температуры, давления и продолжительности взаимодействия потока молекул фтора с фуллеритом приводит к образованию фторфуллерена $C_{60}F_{48}$ [3, 7–10]. Последние 12 атомов фтора легко мигрируют по углеродному каркасу, перераспределяются в конденсате и даже отрываются [11–13], что обуславливают перестройку фторфуллереновых молекул, формирование различного типа структур, образование различных их изомеров, а, следовательно, и изменение физических и химических свойств. Экзотермичность реакции фторирования и повышение температуры обеспечивает интенсивность перегруппировки атомов фтора.

Началось широкое экспериментальное и теоретическое изучение физико-химических и термодинамических свойств фторфуллеренов, и в большинстве работ исследуются именно более стабильные фтор-

фуллерены $\Phi_1 = C_{60}F_{48}$, $\Phi_2 = C_{60}F_{36}$. Изучается их структура, кристаллическая и электронная, степень стабильности, массовый состав, наличие изомеров разной степени симметрии, фазовые превращения в конденсате с изменением внешнего давления и температуры, проводится оценка температуры фазового перехода, измеряются параметры решеток, определяются их объемные модули, проводится построение диаграммы состояния с указанием областей температур и давлений реализации фуллерита, фуллереновых полимеров, фторфуллеренов и аморфной фазы, оценивается и рассчитывается теплота образования фторфуллеренов, энтальпия их формирования, термический коэффициент расширения, теплоемкость [14–40].

Экспериментальное исследование теплоемкости C_p фторфуллерена Φ_1 выявило аномалию в ее температурной зависимости [22, 31, 40], в области температур $T_o \sim 330$ К на кривой $C_p(T)$ появляется пик (рис. 1). Определение кристаллической и молекулярной структуры конденсата показало, что при этой температуре происходит фазовый переход типа порядок–беспорядок. Структура фторфуллерена изменяется от упорядоченной объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) в неупорядоченную гранецентрированную кубическую (ГЦК) [21, 23]. При этой же температуре наблюдается аномальное изменение параметра решетки [23], по-видимому, обусловленное реализацией фазового перехода.

Представляет интерес теоретическое исследование фторфуллеренов, разработка статистической теории фазового перехода при температуре T_o , построение диаграммы состояния системы, выяснение температурной зависимости теплоемкости фторфуллерита, объяс-

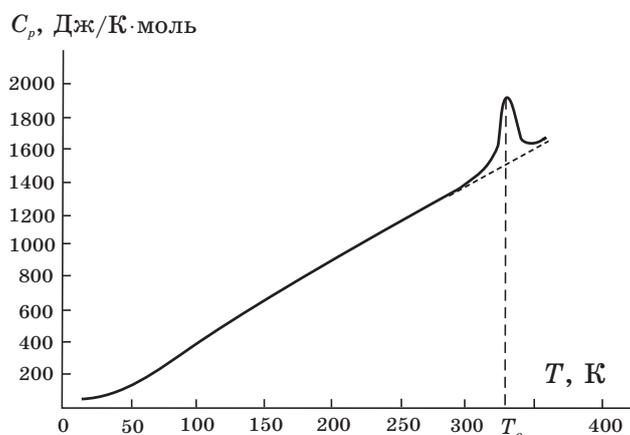


Рис. 1. Экспериментальный график температурной зависимости теплоемкости фторфуллеренов $C_{60}F_{48}$ согласно [22, 31, 40]. T_o — температура структурного фазового перехода ОЦТР → ГЦКР. Пунктирной линией показана зависимость $C_p(T)$ в отсутствие фазового превращения.

нение и обоснование появления возможной аномалии в этой зависимости при температуре T_o .

Для решения поставленной задачи рассчитывалась свободная энергия конденсата. В теоретических расчетах рассматривалась смесь фторфуллеренов Φ_1 , Φ_2 , которая согласно экспериментальным данным ниже температуры T_o обладает упорядоченной ОЦТ кристаллической решеткой, а выше температуры T_o — неупорядоченной ГЦК-решеткой. В расчетах использовался метод средних энергий [41], приближение учета энергий взаимодействия ближайших фторфуллереновых пар [41, 42] и модель сферически симметричных жестких шаров [41, 42].

2. РАСЧЕТ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ФАЗ

Вычисление свободных энергий ОЦТ- и ГЦК-фаз проводим с использованием известной формулы

$$F_i = E_i - kT \ln G_i, \quad (1)$$

где E_i — внутренняя конфигурационная энергия, равная сумме энергий парного взаимодействия фторфуллеренов; G_i — термодинамическая вероятность, определяемая количеством различных распределений фторфуллеренов по всем их позициям; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. ОЦТ-фазу назовем первой, ГЦК — второй.

Рассчитаем вначале свободную энергию F_1 ОЦТ-фазы.

Конфигурационная энергия равна

$$E_1 = -N_{11}v_{11} - N_{22}v_{22} - N_{12}v_{12}, \quad (2)$$

где N_{ij} , v_{ij} — числа пар и энергии взаимодействия с обратным знаком фторфуллеренов $\Phi_1 = C_{60}F_{48}$, $\Phi_2 = C_{60}F_{36}$ ($i, j = 1, 2$).

Расстояние r_1 между ближайшими фторфуллеренами, на котором определяется v_{ij} , для ОЦТ-структуры равно

$$r_1 = \sqrt{2a_1^2 + a_2^2} / 2, \quad (3)$$

где a_1 , a_2 — параметры ОЦТ-решетки.

Числа пар ближайших фторфуллеренов $\Phi_1\Phi_1$, $\Phi_2\Phi_2$, $\Phi_1\Phi_2$ определяются выражениями:

$$N_{11} = \frac{1}{2} z N P_1^{(1)} P_1^{(2)}, N_{22} = \frac{1}{2} z N P_2^{(1)} P_2^{(2)}, N_{12} = \frac{1}{2} z N (P_1^{(1)} P_2^{(2)} + P_1^{(2)} P_2^{(1)}), \quad (4)$$

где $z = 8$ — координационное число; N — число всех узлов (фтор-

фуллеренов) системы; $P_i^{(\alpha)}$ — априорные вероятности замещения узлов ОЦТ-решетки типа $\alpha = 1, 2$ фторфуллеренами сорта $i = \Phi_i$ ($i = 1, 2$), которые для рассматриваемой структуры равны

$$P_1^{(1)} = c_1 + \frac{1}{2}\eta, \quad P_1^{(2)} = c_1 - \frac{1}{2}\eta, \quad P_2^{(1)} = c_2 - \frac{1}{2}\eta, \quad P_2^{(2)} = c_2 + \frac{1}{2}\eta, \quad (5)$$

а η — параметр порядка в распределении фторфуллеренов по узлам кристаллической ОЦТ-решетки, равный

$$\eta = 2(P_1^{(1)} - c_1). \quad (6)$$

С учетом соотношений (5) числа N_{ij} (4) будут равны

$$N_{11} = \frac{1}{2}zN\left(c_1^2 - \frac{1}{4}\eta^2\right), \quad N_{22} = \frac{1}{2}zN\left(c_2^2 - \frac{1}{4}\eta^2\right), \quad N_{12} = zN\left(c_1c_2 + \frac{1}{4}\eta^2\right). \quad (7)$$

Теперь конфигурационная энергия E_1 определяется формулой

$$E_1 = E_{O1} - \frac{1}{8}zN\omega_1\eta^2, \quad (8)$$

где слагаемое

$$E_{O1} = -\frac{1}{2}zN\left(c_1^2\nu_{11} + c_2^2\nu_{22} + 2c_1c_2\nu_{12}\right) = -\frac{1}{2}zN\left(c_1\nu_{11} + c_2\nu_{22} + c_1c_2\omega_1\right) \quad (9)$$

не зависит от параметра порядка, и

$$\omega_1 = 2\nu_{12} - \nu_{11} - \nu_{22} \quad (10)$$

есть энергия упорядочения первой фазы.

Термодинамическая вероятность согласно правилам комбинаторики определяется формулой

$$G_1 = \frac{N_1!}{N_1^{(1)}!N_2^{(1)}!} \frac{N_2!}{N_1^{(2)}!N_2^{(2)}!}, \quad (11)$$

где N_1, N_2 — числа узлов решетки типа $\alpha = 1, 2$ и $N_i^{(\alpha)}$ — числа фторфуллеренов сорта i на узлах типа α . Натуральный логарифм термодинамической вероятности с учетом формулы Стирлинга $\ln X! = X(\ln X - 1)$ для факториалов больших чисел X выписываем в виде

$$\begin{aligned} \ln G_1 = & N_1 \ln N_1 - N_1^{(1)} \ln N_1^{(1)} - N_2^{(1)} \ln N_2^{(1)} + \\ & + N_2 \ln N_2 - N_1^{(2)} \ln N_1^{(2)} - N_2^{(2)} \ln N_2^{(2)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Числа $N_i^{(\alpha)}$ определяются через априорные вероятности $P_i^{(\alpha)}$:

$$N_i^{(\alpha)} = N_i P_i^{(\alpha)}, \quad i = 1, 2, \quad \alpha = 1, 2. \quad (13)$$

С учетом формул (5) находим термодинамическую вероятность:

$$\begin{aligned} \ln G_1 = -\frac{1}{2} N \left[\left(c_1 + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_1 + \frac{1}{2} \eta \right) + \left(c_1 - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_1 - \frac{1}{2} \eta \right) + \right. \\ \left. + \left(c_2 - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_2 - \frac{1}{2} \eta \right) + \left(c_2 + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_2 + \frac{1}{2} \eta \right) \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Подставляя полученную конфигурационную энергию E_1 (8) и термодинамическую вероятность G_1 (14) в формулу (1), находим свободную энергию ОЦТ-фазы, рассчитанную на один узел кристаллической решетки, в виде

$$f_1 = E_1 / N = e_1 - \omega_1 \eta^2 + \frac{1}{2} kT \Delta_1, \quad (15)$$

где обозначено:

$$\begin{aligned} \Delta_1 = \left(c_1 + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_1 + \frac{1}{2} \eta \right) + \left(c_1 - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_1 - \frac{1}{2} \eta \right) + \\ + \left(c_2 - \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_2 - \frac{1}{2} \eta \right) + \left(c_2 + \frac{1}{2} \eta \right) \ln \left(c_2 + \frac{1}{2} \eta \right), \end{aligned} \quad (16)$$

$$e_1 = E_{O1} / N = -4(c_1 v_{11} + c_2 v_{22} + c_1 c_2 \omega_1). \quad (17)$$

Формулы (15)–(17) определяют зависимость свободной энергии ОЦТ-фазы от температуры, параметра порядка, состава фазы (концентраций c_1 , c_2) и энергетических параметров v_{11} , v_{22} , ω_1 .

Найдем свободную энергию F_2 второй ГЦК-фазы. Ее расчет, аналогичный приведенному выше, приводит к результату:

$$f_2 = F_2 / N = e_2 + kT \Delta_2, \quad (18)$$

где

$$\Delta_2 = c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2, \quad (19)$$

$$e_2 = E_2 / N = -6(c_1^2 v'_{11} + c_2^2 v'_{22} + 2c_1 c_2 v'_{12}), \quad (20)$$

и учтено, что $z_2 = 12$ для ГЦК-решетки. Энергии v'_{ij} взаимодействия ближайших фторфуллеренов в ГЦК-фазе определяются на расстояниях

$$r_2 = a / \sqrt{2}; \quad (21)$$

a — параметр ГЦК-решетки.

Свободная энергия второй ГЦК-фазы согласно формулам (18)–(20) зависит от температуры, концентраций c_1, c_2 и энергетических параметров $v'_{11}, v'_{22}, v'_{12}$.

3. ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА. УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

Фазовое превращение ОЦТ \rightarrow ГЦК происходит при температуре $T = T_o$, когда свободные энергии обеих фаз равны:

$$f_1 = f_2. \quad (22)$$

Приравнивая свободные энергии (15), (18), находим температуру T_o фазового перехода:

$$kT_o = (e_1 - e_2 - \omega_1 \eta^2) / \left(\frac{1}{2} \Delta_1 - \Delta_2 \right). \quad (23)$$

Равновесное значение параметра порядка η в (23) следует оценивать из условия термодинамического равновесия, определяемого нулевым значением производной по температуре свободной энергии f_1 , т.е. равенством

$$\partial f_1 / \partial \eta = 0, \quad (24)$$

которое дает соотношение

$$kT \ln \frac{\left(c_1 + \frac{1}{2} \eta \right) \left(c_2 + \frac{1}{2} \eta \right)}{\left(c_1 - \frac{1}{2} \eta \right) \left(c_2 - \frac{1}{2} \eta \right)} = 8\omega_1 \eta. \quad (25)$$

Полагая в (25) $\eta \rightarrow 0$, после несложных преобразований находим температуру упорядочения первой ОЦТ-фазы в виде

$$kT_c = 8c_1 c_2 \omega_1. \quad (26)$$

Равновесное значение параметра порядка зависит от температуры и концентраций c_1, c_2 . На рисунке 2, *a* показана зависимость $\eta = \eta(T)$ для разных величин c_1 . Максимальный порядок ($\eta = 1$) реализуется для бесконечно низких температур и концентраций, соответствующих стехиометрическому составу $c_1 = c_2 = 0,5$.

Для ОЦТ-фазы стехиометрического состава уравнение (25) с уче-

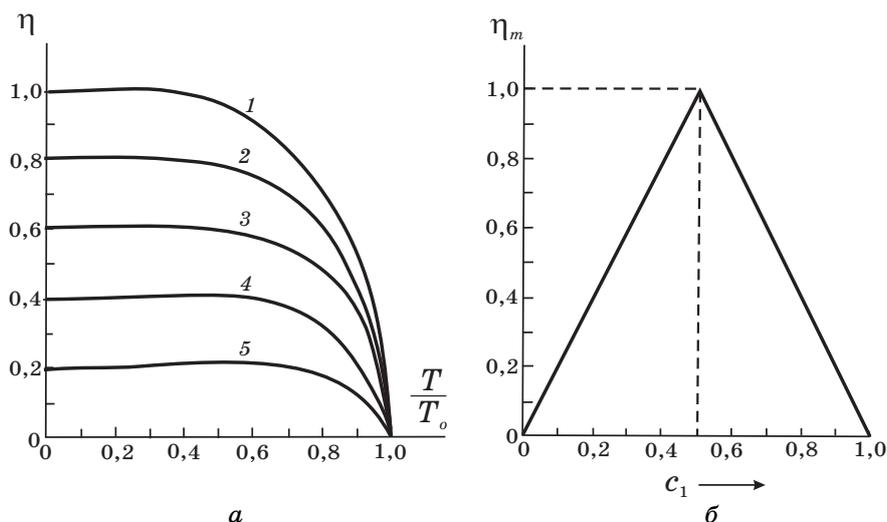


Рис. 2. Расчетные графики: *a* — температурной зависимости равновесного значения параметра порядка, построенные по формулам (25), (26), для разных концентраций c_1 , равных 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 (кривые 1–5); *б* — концентрационной зависимости максимального значения параметра порядка согласно (29).

том (26) приобретает вид

$$\ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} = 2 \frac{T_c}{T} \eta. \quad (27)$$

Для численной оценки температур фазовых превращений T_0 типа ОЦТ \rightarrow ГЦК и T_c типа порядок–беспорядок следует оценить энергетические параметры e_1 , e_2 , ω_1 . Приблизительно эта оценка была выполнена с использованием экспериментальных данных о температуре фазового перехода ОЦТ \rightarrow ГЦК, равной $T_0 \approx 330$ К ($kT_0 = 0,028$ эВ). Такая оценка показала, что

$$e_1 = -0,01 \text{ эВ}, \quad e_2 = -0,005 \text{ эВ}, \quad \omega_1 = 0,01 \text{ эВ}. \quad (28)$$

В качестве примера оценим температуру T_0 фазового превращения ОЦТ \rightarrow ГЦК для максимального значения параметра порядка, определяемого равенствами

$$\eta_m = \begin{cases} 2c_1 & \text{при } c_1 \leq 0,5, \\ 2c_2 & \text{при } c_1 \geq 0,5. \end{cases} \quad (29)$$

Концентрационная зависимость параметра порядка $\eta_m = \eta_m(c_1)$ показана на рис. 2, б. Из этого рисунка также видно, что $\eta_m = 1$ для

стехиометрического состава системы. В этом случае $kT_C = 0,02$ эВ, т.е. температуры T_o и T_C близки.

Величина Δ_1 (16) для параметра порядка η_m (29) имеет вид:

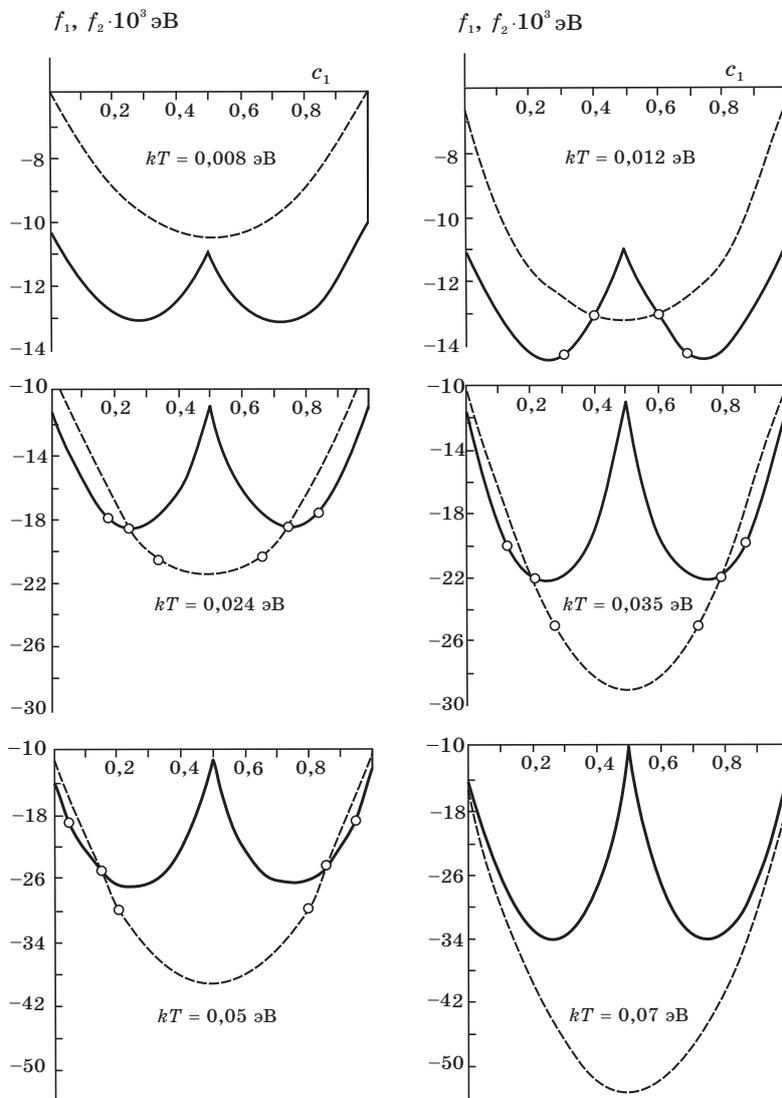


Рис. 3. Расчетные графики концентрационной зависимости свободных энергий упорядоченной ОЦТ-фазы (сплошные кривые) и неупорядоченной ГЦК-фазы (пунктирные кривые) фторфуллеренов, построенные по формулам (15)–(20) для энергетических параметров (28) и разных температур. Кресточками на кривых отмечены точки пересечения функций $f_1(c_1)$, $f_2(c_1)$ и точки общих касательных к ним.

$$\Delta_1 = \begin{cases} 2c_1 \ln 2c_1 + (c_2 - c_1) \ln (c_2 - c_1) & \text{при } c_1 \leq 0,5, \\ 2c_2 \ln 2c_2 + (c_1 - c_2) \ln (c_1 - c_2) & \text{при } c_1 \geq 0,5. \end{cases} \quad (30)$$

Далее проводился расчет свободных энергий f_1 , f_2 по формулам (15), (18) с использованием энергетических параметров (28), значений параметра порядка η_m (29) и величин Δ_1 (30), Δ_2 (19).

На рисунке 3 представлены некоторые графики концентрационных зависимостей свободных энергий, построенные для разных температур. Эти графики позволяют оценить температуру T_0 фазового перехода типа ОЦТ \rightarrow ГЦК и построить диаграмму состояния исследуемой системы. По методу общих касательных к кривым $f_1(c_1)$, $f_2(c_1)$ определялись концентрационные и температурные области реализации одно- и двухфазных конденсатов.

На рисунке 4 приведена диаграмма состояния системы, построенная с использованием как метода общих касательных к кривым $f_1(c_1)$, $f_2(c_1)$, так и по точкам пересечения этих кривых. Из этого рисунка видно, что при низких температурах должна реализоваться в соответствии с экспериментальными данными упорядоченная ОЦТ-фаза из смеси фторфуллеренов Φ_1 , Φ_2 . С повышением температуры

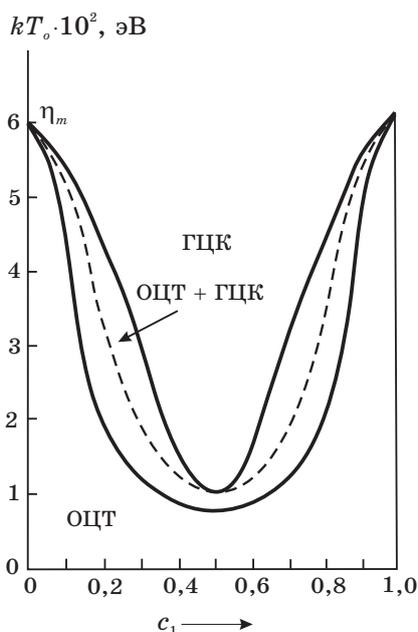


Рис. 4. Диаграмма состояния молекулярных фторфуллереновых кристаллов, построенная по методу общих касательных кривых свободных энергий f_1 , f_2 ОЦТ- и ГЦК-фаз (сплошные кривые) и по точкам пересечения кривых $f_1(c_1)$, $f_2(c_1)$ для разных температур (пунктирная кривая).

происходит фазовый переход в неупорядоченное состояние смеси фторфуллеренов Φ_1 , Φ_2 с ГЦК-решеткой, что также соответствует экспериментальным данным, с ростом температуры уширяется концентрационный интервал формирования ГЦК-фазы, и при достаточно высоких температурах во всем концентрационном интервале реализуется ГЦК-фаза. Существование ОЦТ-фазы сохраняется и при достаточно высоких температурах, но для малых или больших концентраций фторфуллеренов Φ_1 , Φ_2 . В области вблизи стехиометрического состава реализуется ГЦК-фаза в широком температурном интервале, начиная от $kT_o > 0,01$ эВ.

Двухфазные области формирования ОЦТ- и ГЦК-фаз появляются при $kT_o \approx 0,01$ эВ, которые сначала уширяются с повышением температуры, далее сужаются с увеличением температуры и исчезают при высоких температурах.

Представляет интерес экспериментальная проверка выявленных закономерностей реализации концентрационных и температурных областей упорядоченной и неупорядоченной ГЦК-фаз.

4. КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Температурная зависимость конфигурационной теплоемкости может быть определена из формулы

$$C_v = \frac{\partial E_1}{\partial T} = -2N\omega_1\eta \frac{\partial \eta}{\partial T}, \quad (31)$$

в которой параметр порядка η и его температурную производную $\partial \eta / \partial T$ следует определять из уравнения термодинамического равновесия (25).

Конфигурационная теплоемкость неупорядоченной ГЦК-фазы равна нулю, поскольку энергия E_2 не зависит от температуры.

Расчет производной $\partial \eta / \partial T$ с учетом формулы (26) дал результат:

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = -\frac{c_1 c_2}{\eta T_c} \ln^2 \left[\frac{\left(c_1 + \frac{1}{2} \eta \right) \left(c_2 + \frac{1}{2} \eta \right)}{\left(c_1 - \frac{1}{2} \eta \right) \left(c_2 - \frac{1}{2} \eta \right)} \right]. \quad (32)$$

$$\left[\frac{c_1}{c_1^2 - \frac{1}{4} \eta^2} + \frac{c_2}{c_2^2 - \frac{1}{4} \eta^2} - \frac{1}{\eta} \ln \frac{\left(c_1 + \frac{1}{2} \eta \right) \left(c_2 + \frac{1}{2} \eta \right)}{\left(c_1 - \frac{1}{2} \eta \right) \left(c_2 - \frac{1}{2} \eta \right)} \right]$$

Теперь конфигурационная теплоемкость (31) может быть записана в виде:

$$\frac{C_V}{kN} = \ln^2 \frac{\left(c_1 + \frac{1}{2}\eta\right)\left(c_2 + \frac{1}{2}\eta\right)}{\left(c_1 - \frac{1}{2}\eta\right)\left(c_2 - \frac{1}{2}\eta\right)} \cdot (33)$$

$$4 \left[\frac{c_1}{c_1^2 - \frac{1}{4}\eta^2} + \frac{c_2}{c_2^2 - \frac{1}{4}\eta^2} - \frac{1}{\eta} \ln \frac{\left(c_1 + \frac{1}{2}\eta\right)\left(c_2 + \frac{1}{2}\eta\right)}{\left(c_1 - \frac{1}{2}\eta\right)\left(c_2 - \frac{1}{2}\eta\right)} \right]$$

Эта формула определяет зависимость конфигурационной теплоемкости ОЦТ-фазы от параметра порядка $C_V = C_V(\eta)$, а с учетом соотношений (25), (26) (или графиков рис. 2, а) от температуры $C_V = C_V(T)$.

Скачок теплоемкости в точке фазового перехода ОЦТ \rightarrow ГЦК равен

$$\Delta C = (C_V)_{T_{c-0}} - (C_V)_{T_{c+0}} = (C_V)_{T_{c-0}}, \quad (34)$$

т.к. $(C_V)_{T_{c+0}} = 0$ (см. рис. 5, а). Его удобно определять, переписав формулу (31) в виде

$$C_V = -N\omega_1 \frac{\partial \eta^2}{\partial T}. \quad (35)$$

Расчет производной $\partial \eta^2 / \partial T$ вблизи температуры T_{c-0} приводит к выражению:

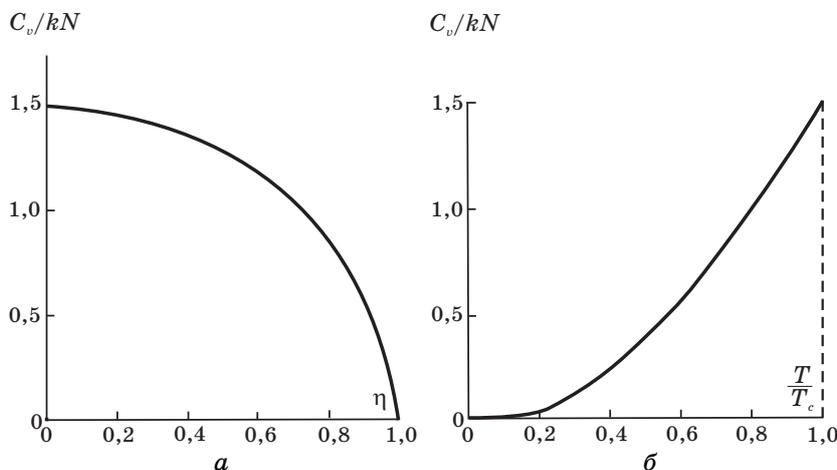


Рис. 5. Графики зависимости конфигурационной теплоемкости ОЦТ-фазы стехиометрического состава от параметра порядка (а) и температуры (б).

$$\frac{\partial \eta^2}{\partial T} = -\frac{12c_1c_2}{c_1^3 + c_2^3} \frac{k}{8\omega_1}. \quad (36)$$

Подставляя (36) в (35) с учетом формулы (26), находим по формуле (34) скачок теплоемкости:

$$\Delta \frac{C}{kN} = \frac{3}{2} \frac{c_1c_2}{c_1^3 + c_2^3}. \quad (37)$$

Эта формула дает значения $\Delta \frac{C}{kN}$ для разных концентраций c_1 :

$$\Delta \frac{C}{kN} = \begin{cases} 1,5 & \text{при } c_1 = 0,5, \\ 1,286 & \text{при } c_1 = 0,4, \\ 0,851 & \text{при } c_1 = 0,3, \\ 0,462 & \text{при } c_1 = 0,2, \\ 0,185 & \text{при } c_1 = 0,1, \end{cases} \quad (38)$$

т.е. скачок теплоемкости уменьшается с отклонением состава ОЦТ-фазы от стехиометрии.

В случае ОЦТ-фазы стехиометрического состава формула (33) упрощается:

$$\frac{C_V}{kN} = \eta(1 - \eta^2) \ln^2 \frac{1 + \eta}{1 - \eta} / 2 \left[2\eta - (1 - \eta^2) \ln \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right]. \quad (39)$$

На рисунке 5 приведены графики зависимости конфигурационной теплоемкости от параметра порядка (а) и с учетом соотношения (27) от температуры (б) для ОЦТ-фазы стехиометрического состава, построенные по формуле (39). Из этого рисунка видно, что теплоемкость уменьшается с уменьшением параметра порядка и увеличивается с ростом температуры. Последняя зависимость при $T/T_o > 0,6$ близка к линейной.

Для смеси двух фаз ОЦТ и ГЦК (двухфазная область на диаграмме состояния) теплоемкость определяется формулой

$$\frac{C_V}{kN} = X_1 \left(\frac{C_V}{kN} \right)_{\text{ОЦТ}} + X_2 \left(\frac{C_V}{kN} \right)_{\text{ГЦК}} = X_1 \left(\frac{C_V}{kN} \right)_{\text{ОЦТ}}, \quad (40)$$

поскольку конфигурационная теплоемкость ГЦК-фазы равна нулю. В формуле (40) величины X_1 , X_2 определяют состав смеси ОЦТ- и ГЦК-фаз; при этом

$$X_1 + X_2 = 1, \quad (41)$$

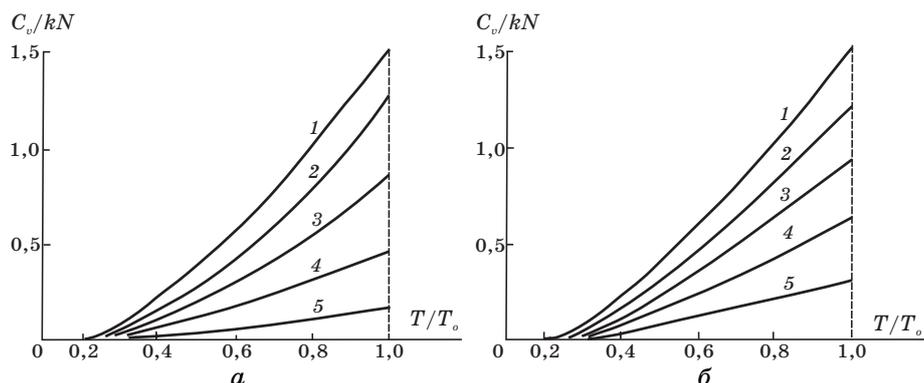


Рис. 6. Расчетные графики температурной зависимости конфигурационной теплоемкости, построенные (а) по формуле (33) для ОЦТ-фазы и разных значений концентраций c_1 , равных 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 (кривые 1–5), (б) по формулам (33), (40) для смеси ОЦТ- и ГЦК-фаз при содержании первой фазы в разных количествах, когда $X_1 = 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2$ (кривые 1–5).

$$0 \leq X_1, X_2 \leq 1. \quad (42)$$

На рисунке 6 представлены графики температурной зависимости конфигурационной теплоемкости для разных значений концентрации c_1 (рис. 6, а) и разных количеств X_1 первой ОЦТ-фазы (рис. 6, б), построенные по формуле (33) и для случая (б) с учетом формулы (40). Из этого рисунка видно, что характер зависимостей $C_v(T_1)$, для случаев (а) и (б) идентичен. С уменьшением величины c_1 или X_1 теплоемкость и ее скачок при $T = T_c$ уменьшается. Расчетные графики рис. 6 качественно согласуются с экспериментальным графиком рис. 1 по температурной зависимости теплоемкости вблизи температуры $T = T_c$ упорядоченной ОЦТ-фазы. Постепенное уменьшение теплоемкости $C(T)$ при $T > T_c$ на экспериментальном графике может быть обусловлено наличием ближнего упорядочения, которое в наших расчетах во внимание не принималось.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная статистическая теория позволила обосновать и объяснить фазовый переход типа порядок–беспорядок в смеси фуллеренов $\Phi_1 = C_{60}F_{48}$, $\Phi_2 = C_{60}F_{36}$, наблюдаемый экспериментально при температуре 330 К, когда реализуется переход из упорядоченной ОЦТ-фазы в неупорядоченную ГЦК-фазу.

Рассчитаны свободные энергии обеих фаз, из равенства которых оценена температура фазового перехода в зависимости от состава фаз и величины параметра порядка.

Из условия термодинамического равновесия фазы с ОЦТ-решеткой определена температурная и концентрационная зависимость параметра порядка, оценена температура упорядочения и концентрационная зависимость последней.

Построена диаграмма состояния, определяющая области температур и концентраций составляющих фаз в формировании как чистых ОЦТ- и ГЦК-фаз, так и их смеси. Из фазовой диаграммы следует, что при низких температурах реализуется упорядоченная ОЦТ-фаза, повышение же температуры стимулирует образование неупорядоченной ГЦК-фазы. И то, и другое соответствует экспериментальным данным.

Расчет конфигурационной теплоемкости ОЦТ-фазы показал ее пикообразное возрастание вблизи температуры фазового перехода, что также соответствует экспериментальным данным. Проведена оценка скачка теплоемкости в точке фазового превращения, величина этого скачка уменьшается с отклонением состава смеси фторфуллеренов от стехиометрии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Selig, C. Lifshitz, T. Peres, J. E. Fischer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113**: 5475 (1991).
2. A. A. Gakh, A. A. Tuinmann, J. L. Adcock, R. A. Sachleben et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**: 819 (1994).
3. B. W. Clare and D. L. Kepert, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **466**, No. 1–3: 177 (1999).
4. M. S. Meier, *Fullerenes. Chemistry, Physics and Technology* (Eds. K. M. Kadish et al.) (New York: Wiley–Interscience: 2000).
5. В. Ф. Багрянцев, А. С. Запольский, О. В. Болтали́на, Н. А. Галева и др., *Ж. неорг. химии*, **45**, № 7: 1121 (2000).
6. A. G. Avent and R. Taylor, *Chem. Commun.*, **22**: 2726 (2002).
7. Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков и др., *Фуллерены* (Москва: Экзамен: 2005).
8. O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, V. F. Bagryantsev, V. A. Seredenko et al., *J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**: 2275 (1996).
9. В. И. Привалов, О. В. Болтали́на, Н. А. Галева, Р. Тейлор, *Докл. РАН. Сер. хим.*, **360**, № 4: 499 (1998).
10. S. I. Troyanov, P. A. Troshin, O. V. Boltalina, I. N. Ioffe et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, No. 12: 2285 (2001).
11. T. S. Papina, V. P. Kolesov, V. A. Lukyanova, O. V. Boltalina et al., *J. Chem. Thermodyn.*, **31**, No. 10: 1321 (1999).
12. T. S. Papina, V. P. Kolesov, V. A. Lukyanova, O. V. Boltalina et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, No. 23: 5403 (2000).
13. A. A. Gakh and A. A. Tuinmann, *Tetrahedr. Lett.*, **42**, No. 41: 7137 (2001).
14. A. Tuinman, A. Gakh, J. Adcock, and R. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**: 5885 (1993).
15. K. Kniaz, J. E. Fischer, H. Selig, G. B. M. Vaughan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, No. 4: 6060 (1993).
16. P. W. Fowler, J. P. B. Sandall, and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**: 419

- (1997).
17. O. V. Boltalina, N. A. Galeva, V. Yu. Markov, A. Ya. Borschevskii et al., *Mendeleev Commun.*, **5**: 169 (1997).
 18. B. W. Clare and D. L. Kepert, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **389**, No. 1–2: 97 (1997).
 19. R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Yu. Ouchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, No. 3: 552 (1998).
 20. Р. Тейлор, *Изв. РАН. Серия хим.*, **47**, № 5: 852 (1998).
 21. S. Kawasaki, T. Aketa, H. Touhara, F. Okino et al., *J. Phys. Chem. B*, **103**, No. 8: 1223 (1999).
 22. A. I. Druzhinina, N. A. Galeva, R. M. Varushchenko, O. V. Boltalina et al., *J. Chem. Thermod.*, **31**, No. 11: 1469 (1999).
 23. S. Kawasaki, F. Okino, and H. Touhara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **340**: 629 (2000).
 24. О. В. Болтали́на, Н. А. Галева, *Успехи химии*, **69**, № 7: 661 (2000).
 25. T. S. Papina, V. P. Kolesov, V. A. Lukyanova, O. V. Boltalina et al., *J. Phys. Chem. B*, **104**, No. 23: 5403 (2000).
 26. A. A. Gakh and A. A. Tuinman, *Tetrahedron Lett.*, **42**, No. 41: 7133 (2001).
 27. Z. Slanina, F. Uhlik, O. V. Boltalina, and V. P. Kolesov, *Solid State Physics*, **44**, No. 3: 534 (2002).
 28. S. Kawasaki, A. Yao, F. Okino, H. Touhara et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.*, **386**: 106 (2002).
 29. A. Yao, Yu. Matsuoka, S. Komiyama, I. Yamada et al., *Solid State Sciences*, **4**, No. 11–12: 1443 (2002).
 30. A. G. Avent, B. W. Clare, P. B. Hitchcock, D. L. Kepert et al., *Chem. Commun.*, **20**: 2370 (2002).
 31. А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко, О. В. Болтали́на, Л. Н. Сидоров, *Тез. докл. XIV Межд. конф. по химической термодинамике* (Санкт-Петербург: Россия: 2002).
 32. A. A. Gakh, A. Yu. Romanovich, and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, No. 26: 7902 (2003).
 33. J. V. Rau, S. N. Cesaro, O. V. Boltalina, V. Agafonov et al., *Vibrational Spectroscopy*, **34**, No. 1: 137 (2004).
 34. O. V. Boltalina and S. H. Strauss, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Eds. J. A. Scharz et al.) (Taylor&Francis: 2004), vol. **2**.
 35. R. J. Papoular, H. Allouchi, A. V. Dzyabchenko, V. A. Davydov et al., *Full. Nanotubes Carb. Nanostr.*, **14**, No. 2–3: 279 (2006).
 36. A. Popov, V. Senyavin, O. V. Boltalina, K. Seppl et al., *J. Phys. Chem. A*, **110**: 8645 (2006).
 37. L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, V. V. Shnitov, V. V. Bryzgalov et al., *J. Chem. Phys.*, **130**: 014704 (2009).
 38. E. F. Sheka, *Lecture Notes in Computer Science* (Eds. P. M. A. Sloot et al.) (Berlin: Springer: 2009), pt. I.
 39. V. M. Mikoushkin, V. V. Shnitov, V. V. Bryzgalov, Yu. S. Gordeev et al., *Tech. Phys. Lett.*, **35**, No. 3: 256 (2009).
 40. O. V. Boltalina and L. V. Sidorov, *Russ. Chem. Rev.* (to be published).
 41. З. А. Маты́сина, С. Ю. Загина́йченко, Д. В. Щу́р, *Порядки различного типа в кристаллах и фазовые превращения в углеродных материалах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2005).
 42. Д. В. Щу́р, З. А. Маты́сина, С. Ю. Загина́йченко, *Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них* (Днепропетровск: Наука и образование: 2007).