

Влияние примесей молекул CO и CH₄ на структурные характеристики фуллерита C₆₀ в области ориентационного фазового перехода

Н.А. Аксенова

Академия железнодорожного транспорта, пр. Фейербаха, 7, г. Харьков, Украина

Н.Н. Гальцов, А.И. Прохвятилов

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

E-mail: galtsov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 29 июля 2011 г., после переработки 19 сентября 2011 г.

Выполнены рентгеновские исследования структурных характеристик твердых растворов C₆₀(CO)_{0,9} и C₆₀(CH₄)_{0,5} в области ориентационного фазового перехода фуллерита C₆₀. Установлено, что заполнение октаэдрических полостей решетки фуллерита молекулами CO и CH₄ приводит к значительному повышению параметра решетки, коэффициентов теплового расширения упорядоченной фазы, а также уменьшению скачка объема и температуры T_C фазового перехода. При этом наблюдается заметное «размытие» области фазового превращения. Проведен анализ и обсуждение имеющихся противоречий в выводах относительно структурных особенностей при формировании в растворах CO–C₆₀ стекольного состояния. Получены линейные зависимости температур ориентационного перехода T_C и стеклования T_g от концентрации молекул CO в октаэдрических полостях. Определен концентрационный состав использованных ранее в исследованиях теплоемкости твердых смесей.

Виконано рентгенівські дослідження структурних характеристик твердих розчинів C₆₀(CO)_{0,9} та C₆₀(CH₄)_{0,5} в області орієнтаційного фазового переходу фулерита C₆₀. Встановлено, що заповнення октаедричних порожнин ґратки фулериту молекулами CO та CH₄ приводить до значного підвищення параметра ґратки, коефіцієнтів теплового розширення упорядкованої фази, а також до зменшення стрибка об'єму і температури T_C фазового переходу. При цьому спостерігається істотне «розмиття» області фазового перетворення. Проведено аналіз та обговорення існуючих протилежних висновків відносно структурних особливостей при формуванні в розчинах CO–C₆₀ стану скла. Отримано лінійні залежності температур орієнтаційного переходу T_C та переходу в орієнтаційне скло T_g від концентрації молекул CO в октаедричних порожнинах. Визначено концентраційний склад твердих розчинів, на яких раніше проведено дослідження теплоємності.

PACS: 61.05.cp Рентгеновская дифракция;

71.20.Tx Фуллерены и смежные материалы; интеркалированные соединения;

64.70.-p Конкретные фазовые переходы.

Ключевые слова: фуллерит C₆₀, рентгеновская порошковая дифрактометрия, фазовый переход, твердый раствор, параметр решетки.

1. Введение

Отличительной особенностью фуллеритов, имеющих большие внутрикристаллитные межмолекулярные полости, является их способность в широком концентрационном интервале образовывать твердые растворы

внедрения с простыми молекулярными веществами. При этом повышается физическая плотность матрицы и ослабляется межмолекулярное взаимодействие вследствие заполнения внутрикристаллитных октаэдрических (диаметром 4,2 Å), а в некоторых случаях и тетраэдрических (диаметром 2,18 Å) пустот атомарными и мо-

лекулярными компонентами. Как следует из многочисленных предшествующих исследований, свойства таких растворов могут существенно отличаться от соответствующих свойств исходного чистого фуллерита. Под воздействием интеркалянтов существенно изменяются термодинамические [1–9], оптические [10–21], упругие [22], электрические [23–28], структурные [29–33], пластические [34,35] и др. характеристики фуллеритов. Практически во всех растворах происходит смещение точек фазовых переходов в фуллерите [12,17,19,27–30] и изменение области существования в нем стекольного состояния [18–20,30]. Молекулярные примеси способствуют осуществлению полиаморфных фазовых переходов [3–9] в ориентационных стеклах фуллерита C₆₀.

С другой стороны, фуллериты являются весьма удобными объектами для исследований вращательно-колебательной динамики матрично изолированных молекул в кристаллических полях разной симметрии. Так, в фуллерите C₆₀ при ориентационном фазовом переходе в области 260 К симметрия кристаллического поля O_h октаэдрического узла высокотемпературной $Fm\bar{3}m$ фазы понижается до S_6 в низкотемпературной $Pa\bar{3}$ фазе. При этом, как следует из работ [36–38], тепловое движение, например, двухатомных молекул изменяется от почти свободного до сильно заторможенного вращения, вплоть до их ориентации вдоль определенных осей кубической решетки C₆₀. Более того, при предельно низких температурах (0,6 К в растворах CO–C₆₀) переориентация молекул CO между двумя симметрично эквивалентными ориентациями осуществляется при квантово-механическом туннелировании [37]. Уменьшение объема октаэдрической полости в матрице C₆₀ при высоких давлениях приводит также к изменению ориентации и динамики примесных линейных молекул [38].

Из изложенного выше следует необходимость проведения подробных исследований структурных и термодинамических характеристик растворов внедрения бинарных систем M–C₆₀ (M — атомарные и молекулярные примеси) в области ориентационного фазового перехода и стекольного состояния. Полученные при этом данные могут быть полезны для установления характера межмолекулярного взаимодействия, взаимной ориентации и колебательной динамики компонент в растворах и т.д. В итоге это может способствовать установлению физической природы влияния примесей на свойства фуллерита и созданию новых веществ на его основе.

Влияние атомов инертных газов и простых молекул водорода, азота, кислорода на кристаллическую решетку и характеристики ориентационного фазового перехода фуллерита C₆₀ достаточно подробно исследовано ранее в структурных работах [30–34]. В настоящей статье приводятся результаты рентгеновских исследований влияния примесей внедрения линейных

гетерополярных молекул CO с большим квадрупольным моментом и почти сферических молекул метана CH₄ со слабым октуполем на структурные характеристики фуллерита C₆₀ в области ориентационного фазового перехода.

2. Методика экспериментов

Рентгеновские исследования проведены на образцах, изготовленных для дилатометрических измерений коэффициентов теплового расширения [7–9]. Насыщение чистого поликристаллического фуллерита C₆₀ проводилось в специальной камере при высоких температуре ($T = 723$ К) и давлении (200 МПа) газа CO. Затем прессовкой насыщенного порошка были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 8 мм. Согласно термогравиметрическому анализу [7–8] в образцах фуллерита с примесью окиси углерода 90% октаэдрических пустот заполнены молекулами CO, а в образцах с метаном — 50% октаэдрических пустот заполнены молекулами CH₄. Эти данные подтверждены при анализе десорбированного из образцов в вакуум газа [7,8]. После окончания дилатометрических измерений образец в течение 15–20 мин был перенесен в рентгеновский криостат для структурных исследований. Рентгеновские исследования поликристаллических образцов твердого раствора C₆₀(CO)_{0,9} проведены на дифрактометре ДРОН-3М в излучении медного анода $\lambda_{av} = 1,54178$ Å. Рентгеновский криостат позволял исследовать образцы в интервале 5–300 К со стабилизацией температуры в отдельных точках с погрешностью не более $\pm 0,05$ К. При этом использовался стабилизатор температуры «Lake Shoe». Съемка рентгеновских дифрактограмм и получение структурных данных о твердых растворах выполнены в интервале температур 130–300 К. Погрешность в определении параметра решетки составляла $\pm 0,02\%$, а интенсивности отражений — $\pm 2\%$.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Твердый раствор C₆₀(CO)_{0,9}

Из полученных результатов следует, что примеси молекул CO даже высоких концентраций не оказывают явного влияния на симметрию решетки как разупорядоченной, так и упорядоченной фаз матрицы фуллерита C₆₀. Это соответствует выводам работы [14], сделанным на основе тщательного анализа интенсивности дифракции синхротронного рентгеновского излучения на поликристаллических образцах C₆₀, содержащих 67% молекул CO. Однако заполнение значительной части октаэдрических пустот в ГЦК решетке фуллерита заметно увеличивает параметр и объем ячейки.

На рис. 1 показано температурное изменение параметра решетки твердого раствора C₆₀(CO)_{0,9}, полу-

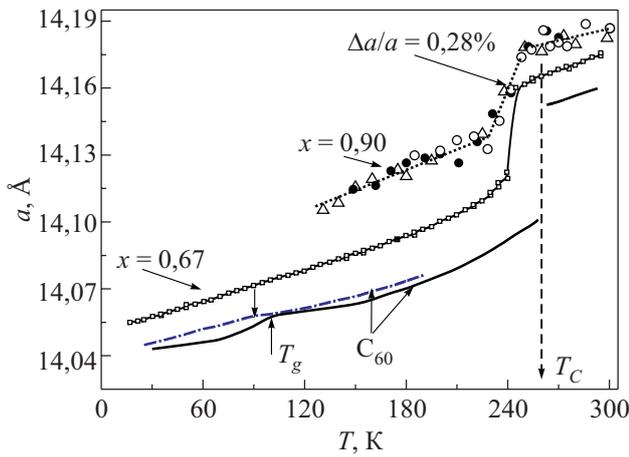


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки твердого раствора $C_{60}(CO)_{0,90}$ в области ориентационного фазового перехода. Заполненные и полые кружки, полые треугольники — данные отдельных измерений в настоящей работе. Штрих-пунктирной линией и квадратами представлены результаты рентгеновских исследований [14,44] чистого фуллерита C_{60} и раствора $C_{60}(CO)_{0,67}$. Сплошная линия соответствует более ранним данным рентгеновской работы [39] для чистого поликристаллического фуллерита C_{60} .

ченное в настоящей работе из данных трех отдельных экспериментов. Здесь же приводится сравнение с литературными данными о параметрах решетки чистого фуллерита C_{60} [39] и твердого раствора $C_{60}(CO)_{0,67}$ [14,44]. Видно, что при интеркалировании происходит увеличение размера ячеек низко- и высокотемпературной фаз фуллерита. При этом «размывается» фазовый переход и понижается температура превращения T_C . Температурное изменение параметра решетки в окрестности фазового перехода можно характеризовать тремя участками с явно отличающимся наклоном $a(T)$. Так, на низкотемпературном участке 130–226 К среднее значение коэффициента линейного расширения равно $\alpha_{av} = 2,2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. В области фазового перехода 226–250 К наблюдается резкое (но не скачкообразное) увеличение параметра решетки, которое можно условно оценить коэффициентом $\alpha_{av} = 1,2 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. Изменение параметра решетки на фазовом переходе в растворе при этом составляет 0,28%, что несколько меньше скачка параметра 0,35%, установленного на фазовом переходе в чистом фуллерите C_{60} [39]. В высокотемпературной фазе 250–300 К расширение твердого раствора $C_{60}(CO)_{0,90}$ соответствует среднему коэффициенту $\alpha_{av} = 1,0 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. Полученная величина в 2 раза меньше, чем в низкотемпературной фазе этого же раствора вблизи фазового перехода. Отметим, что в чистом фуллерите [39] средние значения коэффициента расширения в соответствующих интервалах высоко- и низкотемпературных фаз довольно близки и в среднем равны $(1,5–1,8) \cdot 10^{-5} K^{-1}$.

Ниже приведены результаты сравнения результатов настоящей работы с полученными ранее методом рентгеновской дифракции для раствора $C_{60}(CO)_{0,67}$ в работах [14,44] (рис. 1). Температурные зависимости параметров решетки чистого и интеркалированного фуллерита в [14,44] предварительно были получены по температурному смещению одной линии, а затем «привязаны» к надежным значениям параметра решетки a при 25 К, рассчитанным авторами при анализе большого массива рентгеновских отражений в довольно широком интервале углов $2\theta = 5–75^\circ$ дифракции. По данным [14,44] значения параметров решетки чистого фуллерита и раствора $C_{60}(CO)_{0,67}$ при 25 К равны $a = 14,0478$ и $14,0605$ Å соответственно. В результате для образцов чистого фуллерита в [44,39] наблюдается относительно неплохое согласие зависимостей $a(T)$ (рис. 1). Небольшое расхождение в положении точки стеклования T_g связано, возможно, с малыми различиями примесного состава или микроструктурного состояния исследованных образцов. В то же время абсолютные величины параметров решетки двух твердых растворов внедрения $C_{60}(CO)_{0,90}$ и $C_{60}(CO)_{0,67}$ количественно заметно различаются, однако их температурные зависимости $a(T)$ в перекрывающемся интервале температур практически параллельны. Особенно наглядно это следует из приведенной на рис. 2 зависимости $\Delta a(T)$ изученных растворов. Как следует из рис. 2, характер изменения $\Delta a(T)$ растворов заметно отличается от аналогичной зависимости для чистого фуллерита C_{60} .

Из проведенного качественного сравнения можно сделать следующие заключения. Во-первых, изменение содержания примеси CO в пределах исследованных высоких концентраций (67–90% CO) практически не

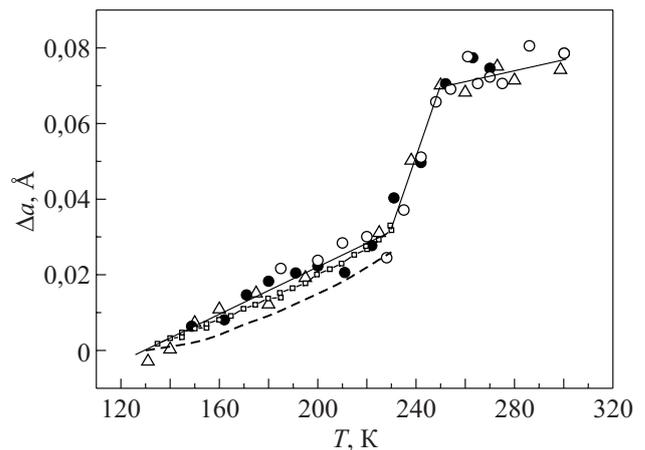


Рис. 2. Изменение параметра кристаллической решетки твердого раствора $C_{60}(CO)_{0,90}$ относительно его низкотемпературного среднего значения при 131 К: заполненные и полые кружки, полые треугольники — данные отдельных измерений в настоящей работе; незаполненные квадраты и штриховая линия — данные работы [14] для твердого раствора $C_{60}(CO)_{0,67}$ и чистого C_{60} [39].

влияет на тепловое расширение растворов в исследованной области температур. Во-вторых, при интеркалировании C₆₀ молекулами CO происходит повышение коэффициентов теплового расширения низкотемпературной фазы растворов относительно наблюдаемых в чистом фуллерите. Так, в анализируемом интервале температур 130–230 К среднее значение коэффициента линейного теплового расширения растворов почти на 30% больше величин, характерных для чистого фуллерита (см. выше). Последнее представляется естественным в свете того факта, что интеркалирование молекулярной примесью приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия и заметному увеличению объема решетки C₆₀ (см. рис. 1). Вследствие этого должно происходить растормаживание и увеличение ангармонизма вращательного движения молекул в упорядоченной фазе. В растворах происходит понижение температуры ориентационного фазового перехода более чем на 20 К. В то же время в разупорядоченной высокотемпературной фазе интеркалирование, хотя и вызывает сравнимый с низкотемпературной фазой эффект в объеме решетки, практически не влияет на тепловое расширение фуллерита. Этого можно было ожидать, поскольку при $T > T_C$ вследствие относительно свободного вращения молекул C₆₀ почти отсутствует вклад вращательной подсистемы в тепловое расширение кристалла.

Для низкотемпературной фазы наблюдается еще одно, до конца не выясненное явление. Как видно на рис. 1, в чистом фуллерите C₆₀ переход в стекольное состояние сопровождается характерной особенностью на зависимости $a(T)$ в области 90 К. Однако интеркалирование кристаллов C₆₀ молекулами CO и заполнение 67% октаэдрических пустот приводит к ее исчезновению. При этом, как показали авторы [44], в растворе C₆₀(CO)_{0,67} в области $T < T_g$ концентрация молекул C₆₀ с p -ориентацией достигает 93%. Аналогичная ситуация наблюдается при интеркалировании фуллерита гетероядерными молекулами NO [17]. В случае исследованного нами более концентрированного раствора C₆₀(CO)_{0,90} можно полагать, что особенность на температурной зависимости параметра решетки также отсутствует. Совокупность приведенных структурных данных поставила под сомнение реальность существования стекольного состояния в концентрированных растворах CO и NO в C₆₀. Однако при дилатометрических исследованиях [8] раствора C₆₀(CO)_{0,90} были обнаружены низкотемпературные (около 5 К) особенности коэффициента линейного расширения, характерные для полиаморфных превращений в стекольной фазе. Отметим, что в данном случае растворов с дипольной примесью необходимо учитывать возможное влияние на низкотемпературное поведение термодинамических характеристик явления туннельной переориентации молекул CO, находящихся в октаэдрических полостях кубической решетки C₆₀.

Более однозначный ответ на вопрос о переходе в стекольное состояние получен в работе [44] при измерении теплоемкости интеркалированного молекулами CO и чистого C₆₀ в интервале температур 25–300 К. Интеркалирование C₆₀ осуществлялось, как и в случае приготовления образцов для рентгеновских исследований [14], выдержкой образцов в атмосфере CO. Однако процесс насыщения проводился всего 5 дней, поэтому заполнение октаэдрических полостей должно было быть меньше, чем в [14]. Для установления концентрации CO в фуллерите нами проведен анализ влияния данной примеси на температуры перехода T_C и T_g . Результаты анализа представлены на рис. 3. Видно, что зависимость $T_C(x)$ хорошо описывается линейной функцией. Это позволило определить степень заполнения молекулами CO октаэдрических полостей в образцах, использованных в измерениях теплоемкости. По данным о теплоемкости [44], ориентационный фазовый переход в C₆₀, интеркалированном CO, происходит при $T_C = 248,8$ К. Тогда из рис. 3 следует, что образцы содержали 43,5% CO (незаполненный кружок), что на 23,5% меньше, чем в рентгеновских исследованиях [14]. Для таких образцов при 84 К обнаружен пик теплоемкости, характерный для перехода в стекольное состояние. Если предположить, что для T_g , как и для T_C , выполняется линейная зависимость от концентрации молекул CO в октаэдрических полостях, то окажется, что переход в стекло в рентгеновских [14] и настоящих исследованиях должен происходить при температурах $T_g = 81,4$ (★) и 78,5 (☆) К соответственно (рис. 3).

Авторы [44] считают, что примесь CO способствует росту концентрации p -ориентаций молекул C₆₀ и уменьшает различие энергий p - и h -конфигураций. Последнее, с ростом концентрации CO делает различие параметров решетки фаз, образованных этими молекулами,

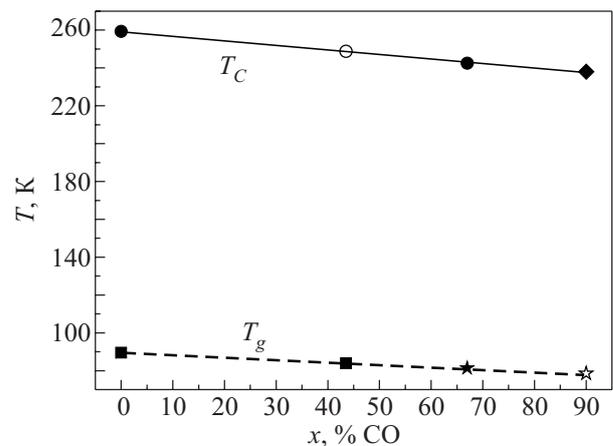


Рис. 3. Влияние состава твердого раствора C₆₀(CO)_x на температуру ориентационного фазового перехода T_C и температуру формирования ориентационного стекла T_g по данным настоящей работы (◆, ☆, ★, ○) и исследований [14,44] (●, ■).

меньше или сравнимым с погрешностью их определения. По сути, из-за этого в работе [14] на температурной зависимости параметра решетки раствора $C_{60}(CO)_{0,67}$ не удалось выявить особенность, соответствующую переходу в стекло. Таким образом, весьма трудоемкие эксперименты по исследованию зависимостей $a(T)$ не являются достаточно надежным тестом температуры стеклования в твердых растворах фуллерита.

3.2. Твердый раствор $C_{60}(CH_4)_{0,5}$

Исследования твердых растворов внедрения $C_{60}-CH_4$ и $C_{60}-CD_4$ ранее были проведены в работах [13,40,45] методами ЯМР, неупругого, упругого рассеяния нейтронов и рентгенографии, а также адиабатической калориметрии. Установлено существенное влияние примесей на температуру фазового перехода, которая понижалась до 241 К в растворах $C_{60}-CH_4$ и до 235 К в системе $C_{60}-CD_4$ при почти полном заполнении октаэдрических пустот. В результате интеркалирования молекулами метана CH_4 обнаружено появление не наблюдавшейся в исходном фуллерите линии (200) и заметное увеличение параметра решетки высокотемпературной фазы (на 0,026 Å) относительно чистого C_{60} при комнатной температуре. В случае интеркалирования молекулами дейтерометана CD_4 наблюдалось несколько меньшее увеличение параметра решетки (на 0,016 Å) [13]. В работах [13,40,45] проведено тщательное изучение вращательно-колебательных состояний примесных молекул в поле октаэдрических полостей фуллерита. Показано [45], что примесная подсистема оказывает существенное влияние на теплоемкость растворов $C_{60}-CD_4$. Полученные при различных температурах большие массивы интенсивностей рентгеновских отражений позволили авторам [13] провести методом Reitveld надежное уточнение структур твердых растворов $C_{60}-CH_4$, $C_{60}-CD_4$ и определить концентрацию примесей в октаэдрических полостях, а также среднеквадратичные колебания молекул C_{60} и метана. Полученные результаты по динамике молекулярного движения удовлетворительно согласуются с данными по неупругому рассеянию нейтронов в растворах $C_{60}-CH_4$ [40] и с калориметрическими исследованиями вращательно-колебательных состояний молекул CD_4 в межкристаллитных полостях C_{60} [45]. В то же время к началу настоящей работы отсутствовали подробные сведения о влиянии примеси молекул метана на термодинамические и структурные характеристики C_{60} в области ориентационного фазового перехода.

Результаты проведенных нами исследований температурной зависимости параметра решетки фуллерита, интеркалированного молекулами метана, представлены на рис. 4. Как и в случае растворов $C_{60}(CO)_{0,9}$, температурная зависимость $a(T)$ в окрестности фазового перехода содержит три участка: высокотемпературный в

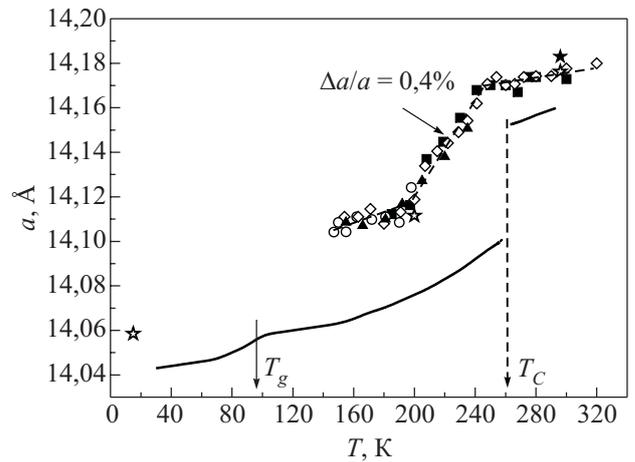


Рис. 4. Температурная зависимость параметра решетки твердого раствора $C_{60}(CH_4)_{0,5}$ в окрестности ориентационного фазового перехода. Различными значками (\circ , \blacksquare , \blacktriangle , \diamond) представлены результаты отдельных экспериментов, проведенных на одном и том же образце. Здесь же приведены данные работы [13], полученные для растворов $C_{60}(CH_4)_{0,8}$ (\star) и $C_{60}(CD_4)_{0,8}$ (\star) при рентгеновских и нейтронографических исследованиях соответственно, а также температурная зависимость $a(T)$ чистого C_{60} [39] (сплошная линия).

интервале 245–320 К, промежуточный при 200–245 К и низкотемпературный при $T < 200$ К. Эти участки отличаются величиной теплового расширения. Так, среднее значение коэффициента линейного расширения на высокотемпературном участке равно $0,8 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, на среднем участке на порядок выше ($0,9 \cdot 10^{-4} K^{-1}$), а на низкотемпературном в два раза больше ($1,6 \cdot 10^{-5} K^{-1}$), чем в разупорядоченной высокотемпературной фазе.

Таким образом, из сравнения полученных результатов для твердых растворов $C_{60}-CO$ и $C_{60}-CH_4$ следует, что молекулярные примеси оказывают качественно подобное влияние на температурное поведение параметров решетки и тепловое расширение фуллерита C_{60} в области ориентационного фазового перехода. Изменение объема в области фазового перехода (средний участок) равно 0,4%, что несколько больше, чем в растворах с CO и в чистом фуллерите [39]. Наблюдаемое при фазовом переходе скачкообразное изменение параметра решетки, условно характеризующее увеличение на порядок среднего коэффициента теплового расширения, может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, при внедрении в решетку C_{60} примесей CO и CH_4 происходит ослабление взаимодействия между молекулами фуллерита. Вследствие этого происходит увеличение ангармонизмов в фоновой и либрационной подсистемах и более быстрое по сравнению с чистым C_{60} нарастание коэффициентов теплового расширения с приближением к фазовому переходу, уменьшение скачка объема и температуры фазового перехода. Во-вторых, в поликристаллических образцах исследованных растворов не исключено наличие неод-

нородности заполнения примесью пустот, особенно в зернах разного размера. Это может привести к локальным деформациям решетки в разных частях образца и к «размытию» фазового превращения. Из-за концентрационной неоднородности не исключено также существование двухфазных областей. Экспериментально двухфазность образцов нами не зафиксирована, возможно, из-за малой разности объемов низко- и высокотемпературной фаз. Однако с выдвинутым предположением согласуются данные калориметрических исследований фуллерита [46,47], в которых в области ориентационного перехода зафиксированы два пика теплоемкости.

Заключение

В результате проведенных рентгеновских исследований твердых растворов внедрения C₆₀(CO)_{0,9} и C₆₀(CH₄)_{0,5} установлено, что при заполнении значительной части октаэдрических пустот ГЦК решетки фуллерита молекулярными компонентами заметно увеличивается параметр и объем ячейки низко- и высокотемпературных фаз. При этом понижается температура превращения T_C и «размываются» в области перехода температурные зависимости параметра решетки. Изменение параметра решетки на фазовом переходе в растворе C₆₀(CO)_{0,9} составляет 0,28%, а в C₆₀(CH₄)_{0,5} — 0,40%. В то время как для чистого фуллерита C₆₀, согласно данным [39], скачок параметра на фазовом переходе равен 0,35%.

Показано, что при интеркалировании C₆₀ молекулами CO и CH₄ происходит повышение коэффициентов теплового расширения низкотемпературной фазы растворов относительно наблюдаемых в высокотемпературной фазе и в чистом фуллерите. Так, средние коэффициенты линейного теплового расширения низкотемпературных фаз растворов почти на 30 % больше величин, характерных для чистого фуллерита, и практически в 2 раза выше коэффициентов, наблюдаемых в высокотемпературных фазах.

Повышение теплового расширения низкотемпературных фаз особенно вблизи перехода представляется естественным в свете того факта, что интеркалирование молекулярной примесью приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия, заметному увеличению объема решетки C₆₀ и понижению температуры ориентационного фазового перехода почти на 20 К. Вследствие этого в ориентационно упорядоченной фазе происходит растормаживание и увеличение ангармонизмов вращательного движения молекул. В то же время в разупорядоченной высокотемпературной фазе интеркалирование, хотя и вызывает сравнимый с низкотемпературной фазой эффект в объеме решетки, практически не влияет на тепловое расширение фуллерита. Этого можно было ожидать, поскольку при $T > T_C$ вследствие относительно свободного вращения молекул C₆₀ почти отсутствует вклад вращательной под-

системы в тепловое расширение кристалла. В связи с последним можно отметить, что в высокотемпературной фазе растворов с CH₄ вплоть до перехода корреляции во вращательной подсистеме весьма малы и из-за этого тепловое расширение даже меньше, чем в чистом C₆₀.

Проведено сравнение и анализ структурных и физических свойств изученного нами раствора C₆₀(CO)_{0,90} и данных для раствора C₆₀(CO)_{0,67}, представленных в работах [14,44]. Обсуждены имеющиеся противоречия в выводах относительно структурных особенностей при формировании в растворах CO–C₆₀ стекольного состояния. Высказано мнение, что ненаблюдение особенности на температурной зависимости параметра решетки $a(T)$ растворов не является достаточным свидетельством отсутствия стекольного перехода. Как следует из работы [44], увеличение в растворе количества молекул CO способствует росту концентрации p -ориентаций молекул C₆₀ и уменьшает различие энергий p - и h -конфигураций. Из-за этого при определенных концентрациях различие параметров решетки фаз, образованных p - и h -молекулами, становится сравнимым или меньше погрешности их определения. Следовательно, весьма трудоемкие эксперименты по исследованию зависимостей $a(T)$ не являются достаточно надежным тестом характеристик стекольного перехода в твердых растворах фуллерита. В сомнительных случаях необходимо параллельное проведение калориметрических и структурных измерений на растворе одного и того же состава.

На основе полученных нами результатов и данных работ [14,44] установлены линейные зависимости температур ориентационного перехода T_C и стеклования T_g от концентрации молекул CO в октаэдрических полостях. Определен концентрационный состав использовавшихся в исследованиях теплоемкости [44] смесей, который оказался более слабым (43,5 % CO), чем в структурных измерениях [14] (67% CO).

Из сравнения полученных для растворов C₆₀(CO)_{0,9} и C₆₀(CH₄)_{0,5} результатов следует, что возможна качественная аналогия влияния примесей CO и CH₄ не только на ориентационный фазовый переход, но и процессы формирования ориентационного стекла.

Авторы выражают искреннюю благодарность М.А. Стржемечному, А.В. Долбину за интерес к работе и полезную дискуссию.

1. Y.M. Shulga, V.M. Martynenko, S.A. Baskakov, G.V. Shilov, A.N. Trukhanenok, A.F. Shestakov, Y.G. Morozov, T.N. Fursova, A.V. Bazhenov, and V.N. Vasilets, *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* **3**, 43 (2009).
2. A.M. Gurevich, A.V. Terekhov, D.S. Kondrashev, A.V. Dolbin, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1275 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 967 (2006)].

3. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, G.E. Gadd, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 324 (2003)].
4. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, D. Cassidy, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 565 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 429 (2005)].
5. V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 913 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 695 (2006)].
6. N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 618 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 465 (2007)].
7. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1401 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1068 (2007)].
8. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 592 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 470 (2008)].
9. A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 299 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 226 (2009)].
10. S.J. Duclos, R.C. Haddon, S.H. Glarum, A.F. Hebard, and K.B. Lyons, *Solid State Commun.* **80**, 481 (1991).
11. Z. Belahmer, P. Bernier, I. Firlej, J.M. Lambert, and M. Ribber, *Phys. Rev.* **B47**, 15980 (1993).
12. P. Bernier, I. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribber, and I. Firlej, *Phys. Rev.* **B53**, 7535 (1996).
13. B. Morosin, R.A. Assink, R.G. Dunn, T.M. Massis, and J.E. Schirber, and G.H. Kwei, *Phys. Rev.* **B56**, 13611 (1997).
14. S. van Smaalen, R. Dinnebier, I. Holleman, G. von Helden, and G. Meijer, *Phys. Rev.* **B57**, 6321 (1998).
15. B. Renker and H. Schober, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 1729 (1999).
16. I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzemechny, K.A. Yagotintsev, A.A. Avdeenko, V.V. Eremenko, P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, and N.B. Silaeva, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 1320 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 942 (2002)].
17. M. Gu and T.B. Tang, *ФТТ* **44**, 610 (2002).
18. T.B. Tang and M. Gu, *ФТТ* **44**, 607 (2002).
19. M. Gu and T.B. Tang, *J. Appl. Phys.* **93**, 2486 (2003).
20. K. Ichimura, K. Imaeda, and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* No. 3, 196 (2000).
21. П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, Н.Б. Силаева, *ФТТ* **34**, 609 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 484 (2008)].
22. S. van Smaalen, R.E. Dinnebier, R. Milletich, M. Kuntz, I. Holleman, G. von Helden, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 283 (2000).
23. T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **84**, 827 (1992).
24. E.A. Katz, D. Faiman, K. Iakoubovskii, A. Isakina, K.A. Yagotintsev, M.A. Strzemechny, and I. Balberg, *J. Appl. Phys.* **93**, 3401 (2003).
25. E.A. Katz, D. Faimana, S.M. Tuladhar, S. Shtutina, N. Froumin, M. Polak, and Y. Strzemechny, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **75**, 421 (2003).
26. E.A. Katz, D. Faiman, S.M. Tuladhar, S. Shtutina, N. Froumin, and M. Polak, *ФТТ* **44**, 473 (2002).
27. T. Arai, Y. Muracami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Ashiba, and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **84**, 827 (1992).
28. M. Kaizer, W.K. Maser, H.J. Byrne, A. Mattelbach, and S. Roth, *Solid State Commun.* **87**, 281 (1993).
29. G. Bortel, G. Feigel, E. Kovats, G. Oszlanyi, and S. Pekker, *Phys. Status Solidi* **243**, 2999 (2006).
30. К.А. Яготинцев, Ю.Е. Стеценко, Н.Н. Гальцов, И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов, *ФТТ* **36**, 335 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 266 (2010)].
31. И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов, Ю.Е. Стеценко, М.А. Стржемечный, К.А. Яготинцев, *ФТТ* **33**, 119 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 89 (2007)].
32. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova, D. Cassidy, G.E. Gad, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1159 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 881 (2007)].
33. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzemechny, D. Cassidy, G.E. Gad, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Akseanova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 445 (2005)].
34. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Осипьян, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФТТ* **34**, 86 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 72 (2008)].
35. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 596 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 454 (2005)].
36. I. Holleman, P. Robyr, Arno P. M. Kentgens, B.H. Meier, and G. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 199 (1999).
37. I. Holleman, G. von Helden, E.H.T. Olthof, P.J.M. van Bentum, R. Engeln, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, B.H. Meier, A. van der Avoird, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1138 (1997).
38. I. Holleman, G. von Helden, A. van der Avoird, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4899 (1998).
39. Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФТТ* **25**, 964 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 724 (1999)].
40. G.H. Kwei, F. Trouw, B. Morosin, and H.F. King, *J. Chem. Phys.* **113**, 320 (2000).
41. I. Holleman, P. Robyr, Arno P.M. Kentgens, B.H. Meier, and G. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 199 (1999).
42. I. Holleman, G. von Helden, E.H.T. Olthof, P.J.M. van Bentum, R. Engeln, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, B.H. Meier, A. van der Avoird, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1138 (1997).
43. I. Holleman, G. von Helden, A. van der Avoird, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4899 (1998).

44. Ivan Holleman, *Dynamics of CO in Solid C₆₀*, Thesis Katholieke Universiteit Nijmegen (1998), 126 p.
45. M.I. Bagatskii, V.V. Sumarokov, A.V. Dolbin, and B. Sundqvist, *ФНТ* **38**, 87 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, No. 1 (2012)].
46. В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, *ФТТ* **47**, 1914 (2005).
47. В.М. Егоров, В.В. Шпейзман, И.Н. Кременская, *Письма в ЖТФ* **19**, 49 (1993).

The effect of molecular impurities CO and CH₄ on structural characteristics of C₆₀ fullerite in region of orientation phase transition

N.A. Aksenova, N.N. Galtsov,
and A.I. Prokhvatilov

The x-ray studies of structural characteristics of C₆₀(CO)_{0.9} and C₆₀(CH₄)_{0.5} solid solutions were carried out in the region of orientation phase transition in fullerite C₆₀. It is established that the filling of the octahedral cavities of the fullerite lattice by molecules of

CO and CH₄ results in a significant increase of the lattice parameter and thermal expansion coefficients of the ordered phase and a decrease in the volume change and phase transition temperature T_C . In this case there also occurs a noticeable “smearing” of the phase transformation. Based on these results and literature data, the contradictions in the conclusions about the structural peculiarities of the formation of a glass state the CO–C₆₀ solutions are analyzed and discussed. Linear dependences of orientational transition temperature T_C and glass transition one T_g on CO concentration C in the octahedral cavities are obtained. The CO concentration in the previous study of specific heat of solid mixtures are calculated.

PACS: 61.05.cp X-ray diffraction;
71.20.Tx Fullerenes and related materials;
intercalation compounds;
64.70.-p Specific phase transitions.

Keywords: fullerite C₆₀, x-ray powder diffractometries, phase transition, solid solutions, lattice parameter.