

Влияние растворенного кислорода на тепловое расширение и полиаморфизм фуллерита C_{60}

А.В. Долбин, Н.А. Винников, В.Г. Гаврилко, В.Б. Есельсон, В.Г. Манжелей

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua*

Б. Сундквист

Департамент физики, Университет Умеа, Умеа, SE-907 87, Швеция

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2006 г., после переработки 28 декабря 2006 г.

В интервале температур 2,2–24 К исследованы температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения α растворов O_2-C_{60} с заполнением кислородом 20 и 80% октаэдрических полостей фуллерита. Обнаружен гистерезис зависимости $\alpha(T)$, свидетельствующий о сосуществовании в этих растворах двух типов ориентационных стекол. Сопоставлено поведение таких стекол. Определены характеристические времена реориентации молекул C_{60} и фазовых превращений в изученных растворах. При повышении температуры раствора O_2-C_{60} с концентрацией кислорода 20 мол.% до 450 °С проявлялось химическое взаимодействие кислорода с молекулами C_{60} . Удалось разделить влияние химической и физической сорбций кислорода на тепловое расширение поликристаллического фуллерита C_{60} .

В інтервалі температур 2,2 – 24 К досліджено температурні залежності коефіцієнта лінійного теплового розширення α розчинів O_2-C_{60} із заповненням киснем 20 і 80% октаедричних порожнин фуллериту. Виявлено гистерезис залежності $\alpha(T)$, що свідчить про співіснування у цих розчинах двох типів орієнтаційних стекол. Зіставлено поведіння таких стекол. Визначено характеристичні часи реорієнтації молекул C_{60} і фазових перетворень у вивчених розчинах. При підвищенні температури розчину O_2-C_{60} з концентрацією кисню 20 мол.% до 450 °С проявлялася хімічна взаємодія кисню з молекулами C_{60} . Вдалося розділити вплив хімічної і фізичної сорбції кисню на теплове розширення полікристалічного фуллериту C_{60} .

PACS: **65.60.+a** Тепловые свойства аморфных тел и стекол: теплоемкость, тепловое расширение и т.д.;
74.70.Wz Фуллерены и родственные материалы.

Ключевые слова: фуллерит C_{60} , полиаморфизм, тепловое расширение, кислород.

Введение

Молекулы фуллерита C_{60} при комнатной температуре образуют ориентационно-разупорядоченную гранецентрированную кубическую решетку. Ниже 250 К происходит частичное упорядочение осей вращения молекул, что сопровождается структурным переходом ГЦК→ПК. При охлаждении ниже 90 К вращение молекул C_{60} замораживается и фуллерит переходит в состояние ориентационного стекла, в котором дальний ориентационный порядок отсутствует. Кристаллическая решетка фуллерита имеет полости,

размер которых достаточен для размещения в них молекул некоторых газов, причем на каждую молекулу фуллерена приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические полости. Контролируемое введение примесей в межмолекулярные полости фуллерита (допирование) позволяет существенным образом влиять на физические свойства этого вещества, изменяя характер межмолекулярного, а иногда и внутримолекулярного взаимодействия в кристалле, температуры фазовых переходов и свойства ориентационного стекла. В работах [1–3] обнаружено, что при низких температурах (2–24 К) в фуллерите, допированном при-

месями некоторых газов, наблюдается взаимное превращение различных фаз ориентационного стекла (полиморфизм), сопровождающееся гистерезисом теплового расширения системы. Наличие гистерезиса теплового расширения допированного газами фуллерита при гелиевых температурах исследовано также при помощи рентгеновской дифракции [4]. Отмечено, что эффективный диаметр молекул примеси оказывает существенное влияние на проявления полиморфизма. Тепловое расширение одной из фаз ориентационного стекла представляет собой сумму положительного и отрицательного вкладов. Отрицательное тепловое расширение обычно доминирует при температурах жидкого гелия и, согласно доводам, приведенным в работах [1–3], обусловлено туннельной переориентацией молекул C_{60} . Возможность туннельного вращения молекул C_{60} рассмотрена в теоретических работах [5,6].

Для развития упомянутых выше исследований представлялось целесообразным исследовать влияние на свойства ориентационных стекол фуллерита и кинетику их взаимного превращения химически активной газовой примеси, а именно кислорода.

Известно, что молекулы кислорода проникают в фуллерит намного активнее, чем молекулы азота, и занимают существенно больше межмолекулярных октаэдрических полостей фуллерита по сравнению с молекулами азота при одинаковых условиях допирования фуллерита этими газами (температуре, давлении и продолжительности экспозиции) [7]. Известно также, что при экспозиции порошка фуллерита на воздухе в темноте при комнатной температуре и атмосферном давлении происходит избирательное поглощение газов воздуха фуллеритом – межмолекулярные октаэдрические полости фуллерита заполняются в основном кислородом [8]. При этом кислород не вступает с C_{60} в химическую реакцию, в то время как на свету кислород реагирует с фуллеритом с образованием C–O связей [9].

Поэтому очевидно, что информация об изменениях свойств фуллерита при его интеркалировании кислородом важна для определения условий изготовления, транспортировки и эксплуатации изделий, включающих в себя фуллерит. В ряде работ уже исследовалось влияние кислорода на температуры фазовых переходов, электронную структуру, электрические и оптические свойства, теплоемкость, нейтронное рассеяние, фотопроводимость и люминесценцию пленок фуллерита C_{60} , а в некоторых случаях и монокристаллов C_{60} . В основном эти исследования проведены при сравнительно высоких температурах. Полученные экспериментальные результаты в ряде случаев противоречивы, а их интерпретация носит предположительный характер. Воздействие кислорода и азота на теп-

ловые свойства фуллерита [10] в области температур ниже 40 К еще не исследовано.

В настоящей работе исследовано тепловое расширение раствора O_2 в фуллерите C_{60} при гелиевых температурах. Известно, что влияние газовой примеси на свойства фуллерита сильно зависит от характера сорбции (химическая либо физическая) [9]. Нам удалось разделить влияние химической и физической сорбций примеси кислорода на тепловое расширение поликристаллического образца фуллерита C_{60} .

Методика измерений и исследованные образцы

Для исследования теплового расширения фуллерита C_{60} , допированного кислородом, применялась методика, описанная в работе [1]. Для измерений был выбран образец компактированного C_{60} , использовавшийся ранее для исследования теплового расширения раствора N_2-C_{60} при концентрации азота 10 мол.% [3]. С целью удаления примеси азота образец был выдержан при температуре 400 °С в течение нескольких суток в условиях динамического вакуумирования. Контрольные измерения теплового расширения очищенного от примесей образца показали, что в интервале температур 2–24 К температурная зависимость коэффициента теплового расширения этого образца в пределах погрешности эксперимента соответствует аналогичной зависимости, полученной для образца чистого фуллерита [1].

После контрольных измерений ячейка с образцом была отогрета до комнатной температуры. Для насыщения образца фуллерита кислородом полость дилатометрической ячейки, в которой находился образец, была заполнена O_2 (чистота 99,99%) при атмосферном давлении и комнатной температуре. В этих условиях образец находился в течение 58 суток. Непосредственно перед дилатометрическими исследованиями ячейка с образцом была охлаждена до температуры 77 К, при достижении которой из ячейки удалили остатки газообразного кислорода, и охлаждение продолжили до температуры жидкого гелия. При проведении измерений теплового расширения образец находился в вакууме не хуже 10^{-5} мм рт. ст. Выполненный впоследствии качественный и количественный анализ состава сорбированного образцом газовых примесей показал, что в результате проведенного допирования около 80% октаэдрических полостей фуллерита оказались заполнены молекулами кислорода. Такой результат подтверждает известную информацию о том, что молекулы кислорода проникают в фуллерит намного активнее молекул азота [7]. Так, при подобных условиях нам удалось добиться заполнения октаэдрических полостей образца фуллерита азотом лишь на 10%. Напомним, что для заполнения молекулами азота всех

октаэдрических полостей (100 мол.%) необходимо было насыщать фуллерит C_{60} азотом под давлением 200 МПа при температуре 575 °С [3].

Для оценки концентрации примеси кислорода в образце фуллерита использована методика, подробно описанная в работе [11]. После проведения дилатометрических исследований образец был помещен в ячейку газоанализатора и находился в условиях динамического вакуумирования ($P=10^{-3}$ мм рт. ст.) при комнатной температуре до тех пор, пока выход из образца примеси кислорода практически не прекратился (в течение четырех суток). Затем образец при давлении не хуже 10^{-3} мм рт. ст. был медленно нагрет до температуры 100 °С, при которой выход кислорода из образца вновь возрос. При данной температуре образец был выдержан до тех пор, пока выход примеси не прекратился (трое суток). Такая методика ступенчатого нагрева и отбора газа была применена и при нагреве образца до 200 °С. Таким образом, мы пытались избежать окисления фуллерита сорбированной примесью кислорода при нагреве образца, так как известно, что при температурах до 200 °С химическое взаимодействие фуллерита с кислородом практически не происходит и свойства допированного кислородом фуллерита при длительном прогреве в вакууме до 160–180 °С практически полностью восстанавливаются [9].

На основании результатов качественного и количественного анализа состава газовых примесей, десорбированных таким образом из образца фуллерита, была составлена диаграмма, представленная на рис. 1,а. Видно, что основная масса примеси кислорода в данном эксперименте десорбирована из образца при комнатной температуре.

При проведении дилатометрических исследований этого частично десатурированного образца и сопоставлении его поведения с поведением чистого фуллерита обнаружено, что после описанной выше очистки около 20% октаэдрических полостей образца остались заполненными кислородом.

Нами была предпринята попытка полностью очистить исследуемый образец от примеси кислорода. С этой целью частично десатурированный образец после дилатометрических измерений был вновь помещен в ячейку газоанализатора и, в соответствии с описанной выше методикой, ступенчато нагрет до температуры 450 °С. На рис. 1,б представлена диаграмма, построенная на основании результатов качественного и количественного анализа состава газов, которые были десорбированы из образца при повторной десатурации. Видно, что при повторном нагреве образца до 200 °С в составе десорбированных из образца газов, кроме небольшого количества кислорода, появились СО и CO_2 , десорбция которых максимальна при 400 °С. При нагреве образца до 400 °С в составе десор-

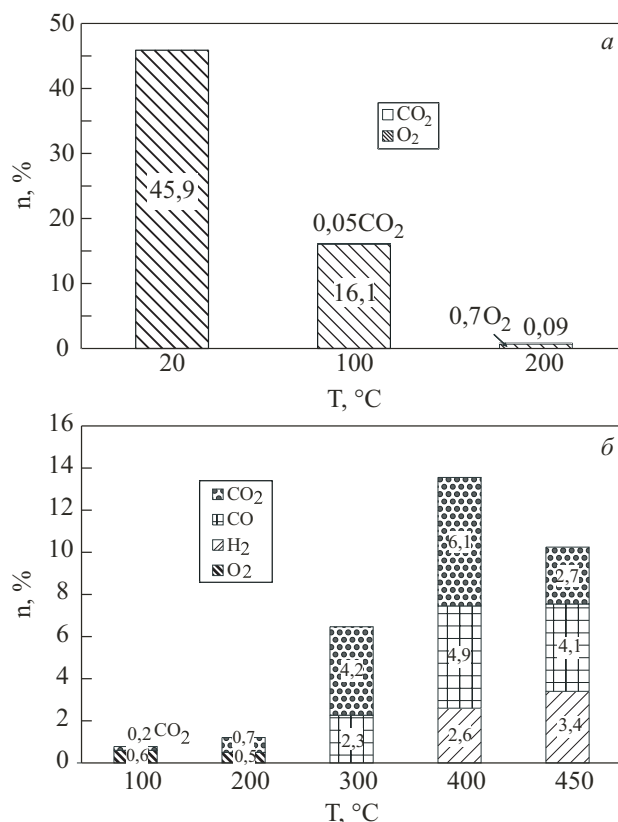


Рис. 1. Состав газовой смеси, десорбированной из образца фуллерита C_{60} при первой (а) и повторной десатурациях (б) (в процентах заполнения октаэдрических полостей кристаллической решетки фуллерита).

бированных газов появился также водород. Наличие СО, CO_2 и H_2 в составе десорбированных газов можно объяснить частичным химическим взаимодействием кислорода с фуллеритом и небольшим количеством воды и (или) толуола, которые могли содержаться в образце. В результате происходящей химической реакции образуются С–О–С и карбонильные группы на поверхности и внутри зерен поликристалла C_{60} . Под воздействием температуры эти соединения разрушаются, что и приводит к появлению упомянутых выше газов [12].

Общий состав газовой смеси (в мольных долях), десорбированной из фуллерита после двух десатураций, приведен в таблице.

Таблица. Состав газовой смеси (в мольных долях), десорбированной из допированного кислородом фуллерита после двух десатураций

Газовая примесь	n_{mol}
H_2	0,05
O_2	0,68
СО	0,12
CO_2	0,15

В интервале температур 2–24 К нами исследовано тепловое расширение четырех образцов.

Образец № 1 (чистый C₆₀) служил базой для получения остальных образцов. Он использовался для контрольных измерений и сопоставления его теплового расширения с тепловым расширением других образцов. Предыстория образца чистого C₆₀ описана в начале предыдущего раздела.

Образец № 2 получен из образца № 1 путем насыщения его кислородом. Около 80% октаэдрических полостей этого образца было заполнено молекулами кислорода.

Образец № 3 получен частичной десатурацией образца № 2. Десатурация осуществлялась при температурах, не превышающих 200 К, что практически исключало химическое взаимодействие кислорода с фуллеритом. Около 20% октаэдрических полостей образца № 3 заполнено молекулами кислорода.

Напомним, что при измерениях теплового расширения α образцов № 2 и № 3 растворенный в них кислород находился в виде молекул O₂. После этих измерений была осуществлена высокотемпературная десорбция газов из фуллерита, позволившая оценить общее количество O₂ в образцах № 2 и № 3. С этой целью было учтено количество кислорода, вошедшего в молекулы CO и CO₂. Мы не могли учесть то, сравнительно небольшое, количество кислорода, химическое взаимодействие которого с примесями в фуллерите C₆₀ привело к появлению H₂.

Образец № 4 получен в результате описанной высокотемпературной десатурации образца № 3 и содержал дефекты, возникшие в результате химической реакции кислорода с фуллеритом и примесями в нем.

Результаты измерений. Дискуссия

На рис. 2 представлена температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения α образца фуллерита № 2, содержащего 80 мол.% кислорода. Как видно, в температурном интервале 3,5–23 К наблюдается гистерезис теплового расширения при нагреве и последующем охлаждении образца. Ниже 3,5 К значения $\alpha(T)$, полученные при нагреве и охлаждении образца, совпадают.

На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения α образца фуллерита № 3, содержащего 20 мол.% кислорода. Видно, что удаление большей части кислорода из образца привело к значительному уменьшению и смещению в область температур выше 8 К гистерезиса температурной зависимости коэффициента теплового расширения по сравнению с $\alpha(T)$ образца, содержащего 80 мол.% кислорода (см. рис. 2). Ниже 8 К значения $\alpha(T)$, полученные при нагреве и охлаждении образца № 3, совпадают. В тепловом расширении образцов

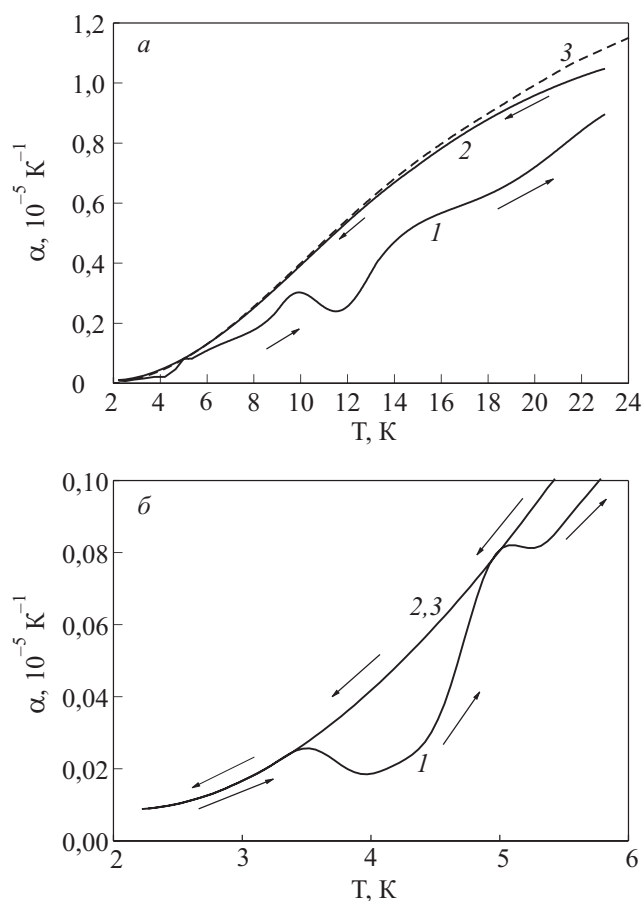


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения α чистого фуллерита C₆₀ (образец № 1) и C₆₀, содержащего 80 мол.% O₂ (образец № 2), в температурном интервале 2,2–23 К (а) и 2,2–6 К (б). Зависимость $\alpha(T)$, полученная при нагреве образца O₂-C₆₀ (1); зависимость $\alpha(T)$, полученная при охлаждении образца O₂-C₆₀ (2); зависимость $\alpha(T)$ для чистого C₆₀ (3).

№ 2 и № 3 в температурных интервалах 3,5–23 К и 8–23 К соответственно присутствуют два вклада — положительный и отрицательный, имеющие различные характеристические времена релаксации. Положительный вклад обусловлен низкочастотными возбуждениями системы (фононами и либрациями молекул), отрицательный — туннельной переориентацией молекул C₆₀ [1]. Методика разделения вкладов и анализа их кинетики подробно описана в работе [2]. Уменьшение количества кислорода в фуллерите существенно уменьшает отрицательный вклад в тепловое расширение образца (см. рис. 6), что свидетельствует об уменьшении количества молекул C₆₀, принимающих участие в процессе реориентации.

Напомним, что для образца чистого фуллерита (образец № 1) гистерезис и отрицательный вклад в тепловом расширении не наблюдались.

При рассмотрении положительного и отрицательного вкладов в тепловое расширение образца наиболь-

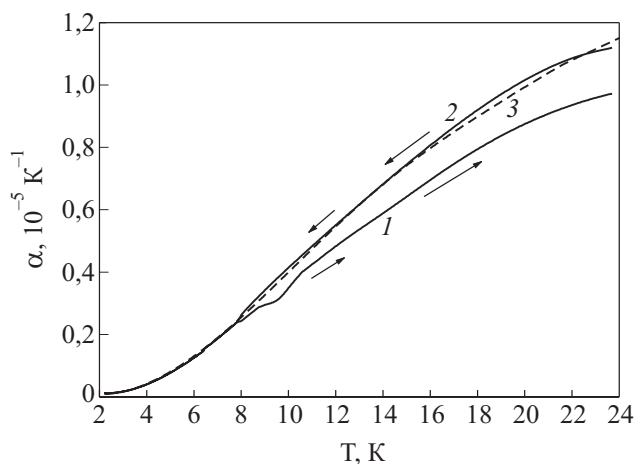


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения α чистого фуллерита C_{60} (образец № 1) и C_{60} , содержащего 20 мол. % O_2 (образец № 3). Зависимость $\alpha(T)$, полученная при нагреве образца № 3 (1); зависимость $\alpha(T)$, полученная при охлаждении образца № 3 (2); зависимость $\alpha(T)$ для чистого C_{60} (3).

ший интерес представляет анализ отрицательного вклада (см. рис. 4), так как именно он обусловлен процессами туннельной реориентации молекул C_{60} [2]. Любопытно также сравнить влияние примеси кислорода на данные процессы с влиянием другой примеси, молекулы которой близки с молекулами кислорода по размерам, однако химически более инертны и не имеют магнитного момента. В качестве таковой была выбрана примесь азота.

Мы считали целесообразным сравнить величины отрицательных вкладов в тепловое расширение образцов с высокими концентрациями растворенных азота и кислорода, так как при этом точность определения упомянутых вкладов и их параметров достаточно высока. Как видно на рис. 4, температурные зависимости отрицательного вклада в тепловое расширение для образцов, содержащих примесь азота и кислорода, качественно подобны.

На рис. 5 приведены температурные зависимости характеристических времен τ_2 отрицательных вкладов в тепловое расширение образцов, насыщенных кислородом и азотом. Отметим, что температурные зависимости τ_2 для растворов O_2-C_{60} и N_2-C_{60} также качественно близки между собой.

К сожалению, точность эксперимента не позволила получить достоверные значения характеристического времени отрицательного вклада для образцов фуллерита, содержащих 20 мол.% кислорода и 10 мол.% азота.

Ранее установлено, что значения τ_2 очень слабо зависят от концентрации растворенного газа [3]. Поэтому объяснение существенного превышения значений

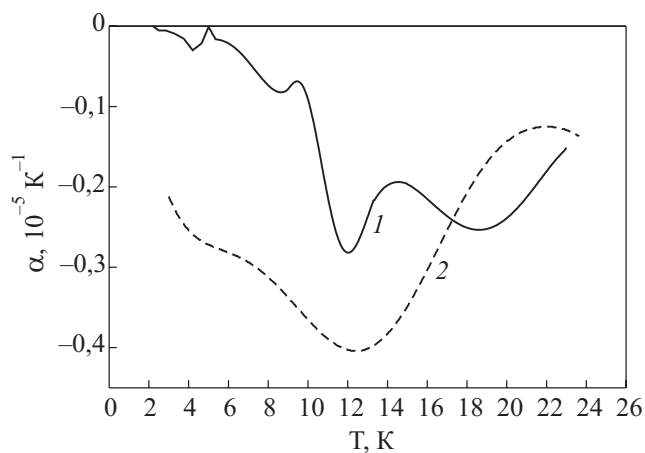


Рис. 4. Отрицательный вклад в тепловое расширение образцов C_{60} , содержащих 80 мол. % примеси O_2 (1); 100 мол. % примеси N_2 (2).

τ_2 образца, насыщенного кислородом, над значениями τ_2 образца, насыщенного азотом, необходимо искать в различии взаимодействия молекул O_2 и N_2 с решеткой фуллерита. Параметры потенциала Леннард–Джонса (газокинетический диаметр молекулы σ и глубина потенциальной ямы для парного взаимодействия молекул ϵ) для молекул O_2 равны $\sigma_1 = 3,460 \text{ \AA}$ и $\epsilon_1 = 117,3 \text{ К}$ и $\sigma_2 = 3,708 \text{ \AA}$ и $\epsilon_2 = 95,1 \text{ К}$ для молекул N_2 [13]. Из этого следует, что примесные молекулы N_2 больше раздвигают окружающие их молекулы C_{60} , что облегчает переориентацию молекул C_{60} и уменьшает значения характеристических времен τ_2 .

В исследуемой области температур фуллерит C_{60} и раствор O_2-C_{60} являются ориентационными стеклами. Гистерезис теплового расширения свидетельствует о фазовом превращении первого рода в ориентационном стекле. Природа и механизм фазовых

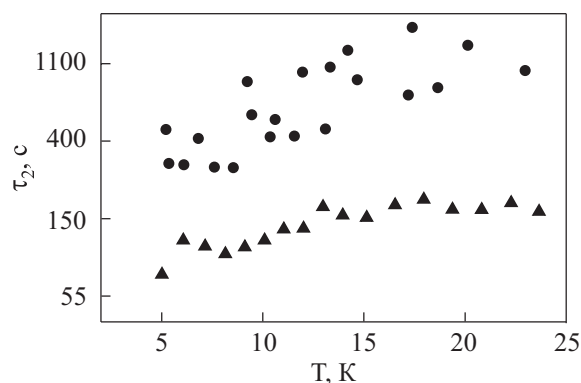


Рис. 5. Характеристические времена τ_2 отрицательных вкладов в тепловое расширение образцов C_{60} , насыщенных кислородом и азотом. C_{60} с концентрацией кислорода 80 мол. % (образец № 2) (●); C_{60} с концентрацией азота 100 мол. % (▲).

превращений первого рода в ориентационном стекле C_{60} , допированном газами, обсуждались в работах [2,16]. Такие превращения связаны с кооперативными изменениями ближнего ориентационного порядка. При этом происходят согласованные низкоэнергетические повороты молекул C_{60} на малые углы, поэтому переход возможен при низких температурах.

Нами была предпринята попытка определить температурные интервалы, в которых низкотемпературная фаза I и высокотемпературная фаза II [3] ориентационного стекла O_2-C_{60} термодинамически более выгодны, а также оценить характеристическое время τ' превращения между этими фазами. Для этого при различных температурах измерены временные зависимости коэффициента теплового расширения образцов № 2 и № 3 при термоциклировании в узком температурном интервале $T \pm \Delta T$, где ΔT не превышало 2 К. Методика проведения подобного исследования описана в работе [2]. Указанные измерения охватывали интервал температур 3,5–23 К для образца № 2 и 12–23 К для образца № 3. Полученные температурные зависимости характеристических времен фазового превращения τ' показаны на рис. 6. Для сравнения на рис. 6 приведены аналогичные зависимости для исследованных ранее растворов N_2-C_{60} [3].

Термоциклирование в температурном интервале 6,5–23 К привело к тому, что значения $\alpha(T)$, полученные при нагреве образца, после нескольких циклов нагрев–охлаждение соответствовали не кривой 1, а кривой 2 на рис. 2,а. Это свидетельствует о том, что в этом температурном интервале существование ориентационной стекольной фазы II термодинамически выгоднее, чем существование низкотемпературной ориентационной стекольной фазы I.

При термоциклировании образца № 2 в области температур 3,5–4,6 К результаты плохо воспроизводились, что свидетельствовало в пользу предположения о том, что в этом интервале температур происходит взаимное превращение между фазами I и II.

Из рис. 6 следует, что характеристические времена τ' фазовых превращений для образцов, допированных кислородом, больше соответствующих значений τ' для образцов, допированных азотом. Поскольку фазовые превращения связаны с переориентацией молекул C_{60} , для объяснения этого можно использовать соображения, приведенные выше для объяснения превышения значений характеристических времен τ_2 реориентации молекул C_{60} образца, насыщенного кислородом, над значениями τ_2 образца, насыщенного азотом.

Температурные зависимости τ' для растворов O_2-C_{60} и N_2-C_{60} , как и зависимости $\tau_2(T)$, имеют один и тот же характер.

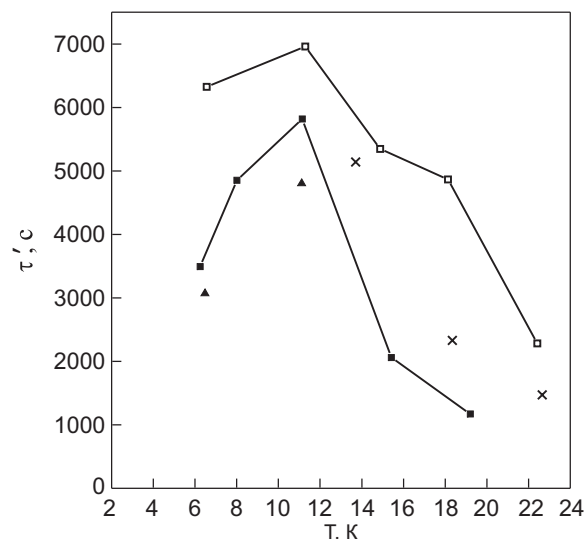


Рис. 6. Температурные зависимости характеристического времени τ' фазовых превращений в ориентационных стеклах O_2-C_{60} и N_2-C_{60} [3]. Переход от фазы I к фазе II: C_{60} с концентрацией O_2 80 мол. % (образец № 2) (□); C_{60} с концентрацией O_2 20 мол. % (образец № 3) (×); C_{60} с концентрацией N_2 10 мол. % (▲); C_{60} с концентрацией N_2 100 мол. % (■).

Анализируя зависимости, приведенные на рисунках 4, 5 и 6, можно прийти к выводу, что характер вращательного движения молекул C_{60} в фуллерите, насыщенном кислородом и азотом, качественно подобен.

Дилатометрические исследования показали, что десатурация образца при высоких температурах (до 450 °С) существенно повлияла на его тепловое расширение. В тепловом расширении образца № 4 (см. рис. 7), практически не содержащего растворенный кислород, обнаружен значительный гистерезис, превышающий гистерезис, наблюдавшийся в тепловом расширении образца № 3, содержащего около 20 мол. % кислорода (см. рис. 3), а при нагреве образца № 4 проявился отрицательный вклад в его тепловое расширение.

Полученные результаты согласуются с выводом о том, что нагрев образца до 450 °С во время второй десатурации вызвал химическую реакцию между фуллеритом и кислородом, который не удалось полностью удалить из образца во время первой десатурации. С одной стороны, образование химических связей между молекулами фуллерена и кислорода на границах и внутри зерен поликристалла C_{60} исключило прореагировавшую часть молекул C_{60} из процесса туннельной реориентации. С другой стороны, образование новых веществ привело к разрыхлению структуры фуллерита и снижению потенциальных барьеров, препятствующих туннельному повороту молекул C_{60} . Совместное действие этих процессов определило поведение

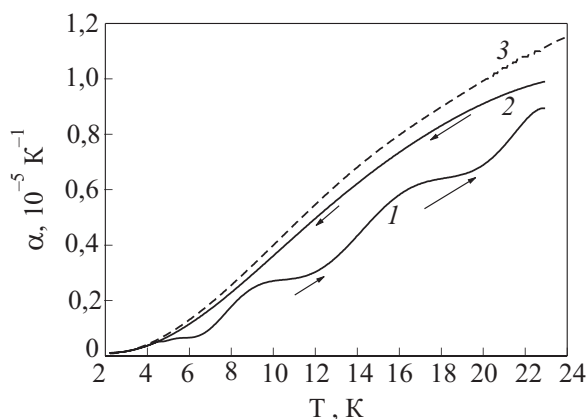


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения образца № 4, полученного из раствора O_2-C_{60} после высокотемпературной десатурации: нагрев (1), охлаждение (2); зависимость для чистого фуллерита C_{60} (3).

$\alpha(T)$. По-видимому, влиянием первого процесса можно объяснить несколько меньшие значения $\alpha(T)$, полученные при охлаждении образца № 4, чем значения, полученные при охлаждении образцов № 2 и № 3. Второй процесс ответственен за гистерезис $\alpha(T)$ и отрицательный вклад в тепловое расширение образца.

На рис. 8 сопоставлены температурные зависимости отрицательных вкладов в линейный коэффициент теплового расширения образцов № 2 и № 4. Удивляет близкое сходство приведенных зависимостей. Кроме того, если принять во внимание их сходство с аналогичной зависимостью для фуллерита, насыщенного азотом (см. рис. 4), то можно предположить, что температурная зависимость отрицательных вкладов в линейный коэффициент теплового расширения опреде-

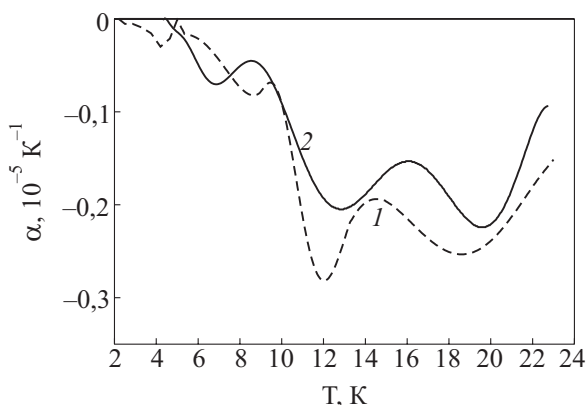


Рис. 8. Отрицательный вклад в линейный коэффициент теплового расширения: образца № 2, содержащего 80 мол.% O_2 (1) и фуллерита после высокотемпературной десатурации — образец № 4 (2).

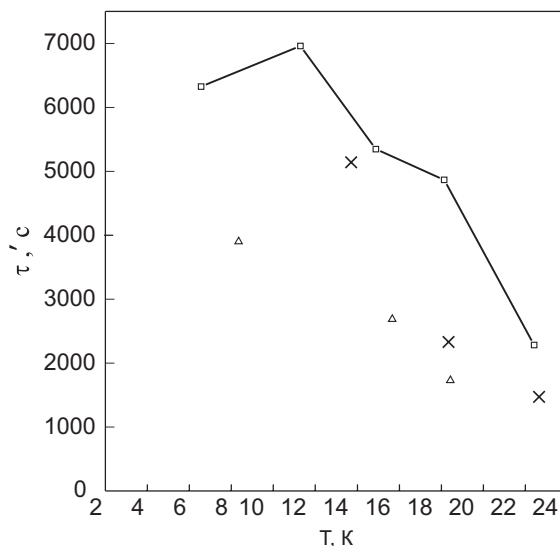


Рис. 9. Температурные зависимости характеристического времени τ' фазовых превращений в ориентационном стекле O_2-C_{60} : C_{60} с концентрацией O_2 80 мол.% (образец № 2) (\square); C_{60} с концентрацией O_2 20 мол.% (образец № 3) (\times); фуллерит после высокотемпературной десатурации (образец № 4) (\triangle).

ляется в основном матрицей (решеткой фуллерита) и слабо зависит от допирующего вещества.

Как отмечалось ранее [3], абсолютные значения отрицательных вкладов в линейный коэффициент теплового расширения зависят главным образом не от типа молекул примеси, а от их эффективного диаметра и концентрации.

Как следует из рис. 6 и 9, температурные зависимости характеристических времен τ' фазовых превращений в ориентационных стеклах O_2-C_{60} , N_2-C_{60} и образце № 4 качественно близки и, по-видимому, тоже определяются в основном решеткой фуллерита. Интересно отметить, что изменения, происшедшие в образце в результате химической реакции фуллерита с кислородом, привели к уменьшению значений τ' , т.е. облегчили фазовое превращение.

Заключение

Насыщение кислородом фуллерита C_{60} привело к появлению фазового превращения первого рода в ориентационном стекле O_2-C_{60} и отрицательного вклада в тепловое расширение одной из сосуществующих фаз. Ранее аналогичные результаты были получены нами [1–3] при насыщении C_{60} гелием, криптоном, ксеноном, водородом, дейтерием и азотом. Представлялось наиболее интересным сравнить влияние примеси кислорода на поведение фуллерита с влиянием другой примеси, молекулы которой сходны с молекулами кислорода по молекулярным параметрам, однако

химически инертны и не имеют магнитного момента. В качестве такой примеси был выбран азот.

При примерно равных условиях насыщения фуллерита кислородом и азотом (комнатная температура, атмосферное давление, время насыщения около 60 суток) концентрация кислорода в фуллерите оказывается примерно на порядок выше концентрации азота (80 мол.% O₂ и 10 мол.% N₂). Такой результат подтверждает известную информацию о том, что молекулы кислорода проникают в фуллерит намного активнее молекул азота [7].

Отрицательный вклад в тепловое расширение раствора O₂-C₆₀ (как и в случае раствора N₂-C₆₀) возрастает с увеличением концентрации растворенного газа. Уместно отметить, что для некоторых растворенных в фуллерите C₆₀ газов (Ne, Ar [14,15]) наблюдается обратная зависимость.

Для растворов O₂-C₆₀ и N₂-C₆₀ температурные зависимости отрицательных вкладов в тепловое расширение, характеристических времен переориентаций молекул C₆₀ и характеристических времен фазовых превращений в ориентационном стекле близки между собой. Различие абсолютных значений указанных величин для этих растворов может быть объяснено различием параметров потенциала Леннард-Джонса для молекул O₂ и N₂. Таким образом, не обнаружено явного влияния магнитного момента и реакционной способности кислорода на тепловое расширение раствора O₂-C₆₀ при нагревании раствора не выше 200 °C.

Нагрев до 450 °C образца O₂-C₆₀ с концентрацией кислорода 20 мол.% вызвал химическую реакцию между фуллеритом и кислородом. Несмотря на практическое отсутствие молекулярного кислорода в испытываемом нагретом образце, в его тепловом расширении обнаружены отрицательный вклад и гистерезис, свидетельствующие о фазовом превращении первого рода.

Авторы благодарны профессору А.С. Бакаю и профессору В.Д. Нацкику за плодотворное обсуждение работы.

Авторы выражают признательность Украинскому научно-технологическому центру (УНТЦ) за финансовую поддержку данной работы (проект Uzb-116(j)).

1. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 324 (2003)].
2. 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)].
3. V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist,

Fiz. Nizk. Temp. **32**, 913 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 625 (2006)].

4. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005).
5. V.M. Loktev, J.N. Khalack, and Yu.G. Pogorelov, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 539 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 397 (2001)].
6. J.M. Khalack and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 577 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 429 (2003)].
7. J.E. Schirber, R.A. Assink, G.A. Samara, B. Morosin, and D. Loy, *Phys. Rev.* **B51**, 15552 (1995).
8. P. Bernier, I. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribet, and L. Firlej, *High Resolution ¹³C NMR Study of Oxygen Intercalation in C₆₀*, LA Preprint (http://lanl.arxiv.org/PS_cache/cond-mat/pdf/9504/9504106.pdf).
9. T.L. Makarova, *Semiconductors* **35**, 243 (2001).
10. B. Renker, G. Roth, H. Schober, P. Nagel, R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, M.T. Fernandez-Diaz, and M. Koza, *Phys. Rev.* **B64**, 205417 (2001).
11. A.N. Aleksandrovskii, N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, and V.P. Maletskiy, *Ukr. J. Phys.* **51**, 1152 (2006).
12. A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr., J. Liu, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 292 (2000).
13. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House, New York, Wallingford, UK (1996).
14. A.N. Aleksandrovskii, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, B.G. Udovidchenko, and V.P. Maletskiy, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 333 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 245 (2001)].
15. A.N. Aleksandrovskii, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, B.G. Udovidchenko and V.P. Maletskiy, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 1401 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 1033 (2001)].
16. А.С. Бакай, *ФНТ* **32**, 1143 (2006).

Effect of dissolved oxygen on thermal expansion and polymorphism of fullerite C₆₀

A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, and B. Sundqvist

The temperature dependences of linear thermal expansion coefficient $\alpha(T)$ were investigated on the O₂-C₆₀ solutions with the 20 and 80% O₂ occupancy of the octahedral sites. The measurement interval was 2.2–24 K. A hysteresis was observed in the dependence $\alpha(T)$, which points to the coexistence of two types of orientational glasses in both solutions. The behavior of these glasses was compared. The characteristic times of C₆₀ reorientation and phase transformations in the solutions were estimated. As the temperature of the 20 mol.% O₂-C₆₀

solution was increased up to 450 °C, oxygen entered into the chemical interaction with the C₆₀ molecules. This investigation has permitted us to separate the effects of chemical and physical sorption of O₂ on the thermal expansion of polycrystalline C₆₀.

PACS: **65.60.+a** Thermal properties of amorphous solids and glasses: heat capacity, thermal expansion, etc.
74.70.Wz Fullerenes and related materials.

Keywords: fullerite C₆₀, polyamorphism, thermal expansion, oxygen.