

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. Веркіна**

БАРАБАШКО Максим Сергійович



УДК 536.48

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОЄМНІСТЬ ЧИСТИХ ТА
ДОПОВАНИХ ПРОСТИМИ ГАЗАМИ ВУГЛЕЦЕВИХ
НАНОМАТЕРІАЛІВ**

01.04.09 – фізика низьких температур

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Багацький Михайло Іванович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу теплових властивостей
молекулярних кристалів.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Ямпольский Валерій Олександрович,
Інститут радіофізики та електроніки
ім. О.Я. Усикова НАН України,
завідувач відділу теоретичної фізики;

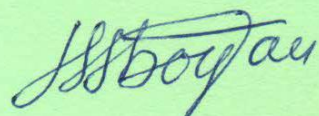
кандидат фізико-математичних наук, доцент
Жолонко Микола Миколайович,
Черкаський національний університет
ім. Богдана Хмельницького,
старший викладач кафедри фізики.

Захист відбудеться « 17 » травня 2016 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

Автореферат розісланий «14» квітня 2016 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02,
доктор фізико-математичних наук

 Богдан М.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження теплових властивостей вуглецевих наноматеріалів, в низькотемпературній динаміці яких істотну роль відіграють квантові та розмірні ефекти, набули особливу важливість, як з точки зору фундаментальної, так і прикладної науки. Вуглецеві нанотрубки та фулерит C_{60} , чисті та після контрольованого введення домішок, можуть бути використані при конструюванні сонячних батарей, молекулярних мембран, середовища для зберігання речовин тощо. Передбачається, що джгути одностінних вуглецевих нанотрубок є перспективним матеріалом для розділення газових сумішей та ізотопів, в тому числі H_2 , D_2 , 3He , 4He . Така сепарація може бути реалізована, коли атоми чи молекули адсорбата розташовані в канавках на зовнішній поверхні джгутів, утворивши одновимірні ланцюжки.

Дослідження теплоємності вуглецевих наноматеріалів дозволяє якісно охарактеризувати їх енергетичний спектр та отримати інформацію щодо динаміки фононів, фазових переходів, утворення вакансій, тунельного обертання та спин-ядерної конверсії молекул домішок. Теплоємність є важливою характеристикою джгутів нанотрубок та фулеритів, оскільки теплові ефекти можуть значно впливати на швидкість та стабільність роботи пристроїв, в яких можуть бути використані ці вуглецеві наноматеріали.

Літературні дані різних авторів щодо теплоємності як джгутів нанотрубок, так і фулериту C_{60} значно відрізняються в області гелієвих температур. Слід зазначити, що джгути нанотрубок і фулерит є алотропними модифікаціями вуглецю, які мають різну розмірність і структуру. Тому їх комплексне дослідження дає можливість виявити ефекти зумовлені цими чинниками. В теоретичних роботах була розрахована теплоємність одновимірних ланцюжків простих газів, адсорбованих в канавки на зовнішній поверхні джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, та розглянуто питання утворення, стабільності і руйнування одновимірних атомарних ланцюжків. Однак були відсутні експериментальні роботи з дослідження теплоємності таких ланцюжків.

Таким чином, до теперішнього часу залишалась нез'ясованою ціла низка питань щодо експериментального дослідження термодинамічних властивостей вуглецевих наноматеріалів, зокрема отримання прецизійних даних щодо теплоємності джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, чистих та з одновимірними ланцюжками адсорбатів He та N_2 , дослідження процесів розпаду таких ланцюжків та динаміки фононів і лібронів в 1D ланцюжках N_2 . Невирішеними були також питання щодо отримання прецизійних даних теплоємності твердого розчину проникнення молекул метану в фулериті C_{60} і дослідження динаміки та ізотопічних квантових ефектів – тунельного обертання та спин-ядерної конверсії матрично-ізолюваних молекул CH_4 та CD_4 в октаедричних порожнинах фулериту C_{60} .

Саме це коло нових важливих наукових задач, які мають **фундаментальне та прикладне значення**, вирішується в даній дисертаційній роботі, що робить її тему безсумнівно **актуальною**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у відділі теплових властивостей молекулярних кристалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України. Дослідження, що склали зміст даної роботи, виконувались відповідно до відомчих тематичних програм НАН України в межах тематичного плану ФТІНТ ім. Б. І. Веркіна НАН України: «Молекулярні тверді тіла та наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U000941, термін виконання 2007 – 2011 рр.), «Елементарні збудження та фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, термін виконання 2012 – 2016 рр.), а також в рамках комплексного наукового проекту “Квантові явища в наносистемах та наноматеріалах при низьких температурах” в рамках комплексної наукової програми НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (номер державної реєстрації 0110U00685, термін виконання 2010 – 2015 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне виявлення особливостей низькотемпературної теплоємності вуглецевих нанотрубок і фулеритів, чистих та допованих газами, які обумовлені структурою і зниженою розмірністю таких наноматеріалів, а також тунельним обертанням і конверсією молекул домішок.

Для досягнення цієї мети були поставлені такі *задачі*:

- експериментально дослідити теплоємність чистих джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, закритих на кінцях (з–ОВНТ), з метою виявлення закономірностей температурної залежності теплоємності, обумовлених розмірністю та особливостями структури джгутів і вуглецевих нанотрубок;
- визначити теплоємність джгутів з–ОВНТ з 1D ланцюжками адсорбатів ксенону та азоту. Отримати інформацію про динаміку таких ланцюжків, процеси утворення вакансій та розпаду 1D ланцюжків Хе, вплив нецентральної взаємодії та обертальних степенів свободи на динаміку ланцюжків N₂;
- дослідити теплоємність чистого фулериту C₆₀ та проаналізувати внески внутрішньомолекулярних, трансляційних та орієнтаційних коливань, а також процеси орієнтаційного розупорядкування в теплоємність C₆₀;
- визначити теплоємність фулериту C₆₀, допованого молекулами метану, з метою отримати інформацію про динаміку ансамблю матрично-ізолюваних молекул CH₄ в октаедричних порожнинах ґратки фулериту C₆₀ та виявити квантові ізотопічні ефекти в теплоємності молекул CH₄ і CD₄.

Об'єктом дослідження є низькотемпературна теплоємність джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок з закритими кінцями і фулериту C₆₀, чистих та допованих ксеноном, азотом та метаном.

Предметом дослідження є квантові та розмірні ефекти в теплоємності та низькотемпературній динаміці вуглецевих наносистем, чистих та допованих газами.

Методи дослідження. Основним експериментальним методом дослідження теплоємності вуглецевих наноматеріалів та низьковимірних

адсорбованих систем у дисертаційній роботі є низькотемпературна адіабатична калориметрія. Розрахунок концентрацій домішок, необхідних для формування одновимірних ланцюжків адсорбатів в канавках на зовнішній поверхні джгутів з–ОВНТ, був виконаний в рамках геометричного підходу методом комп'ютерного моделювання.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше показано, що температурна залежність теплоємності джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок в інтервалі від 5 до 105 К змінюється від квадратичної, характерної для квазідвовимірної системи, до лінійної, характерної для квазіодновимірної системи. Встановлено, що в низькоенергетичній частині спектра густина станів фононів в джгутах нанотрубок є лінійною функцією енергії.

2. Вперше експериментально встановлено низькотемпературну теплоємність одновимірних ланцюжків адсорбатів ксенону та азоту в канавках джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок. Для таких ланцюжків визначено частоти поздовжніх мод фононів на границі зони Бріллюена. Показано, що для одновимірних ланцюжків молекул азоту стає суттєвим внесок їх орієнтаційних коливань в теплоємність при температурах вище 15 К.

3. Вперше експериментально виявлено внесок поодиноких теплових вакансій в теплоємність одновимірних ланцюжків ксенону в канавках джгутів нанотрубок. В рамках моделі поодиноких теплових вакансій описано різке збільшення теплоємності ланцюжків ксенону вище 28 К. Визначено ентальпію і ентропію їх утворення, а також температурну залежність концентрації вакансій.

4. Встановлено внески внутрішньомолекулярних коливань та колективних коливань решітки в теплоємність фулериту C_{60} при низьких температурах. Вперше показано, що температурні залежності теплоємності та коефіцієнта теплового розширення фулериту C_{60} пропорційні в інтервалі температур від 5 до 63 К. Встановлено, що в інтервалі від 1,2 до 40 К теплоємність решітки C_{60} визначається внесками тунельних обертальних рівнів, трансляційних та орієнтаційних коливань, для яких визначено значення температур Дебая та Ейнштейна.

5. Вперше виявлено ізотопічні ефекти в теплоємності розчинів проникнення молекул метану та дейтерометану в фулериті C_{60} . Встановлено, що в інтервалі температур 14 – 35 К теплоємність молекул дейтерометану суттєво перевищує теплоємність молекул метану, що обумовлено відмінностями частот трансляційних та орієнтаційних коливань цих молекул. Нижче 8 К ізотопічний ефект визначається тунельним обертанням молекул і обумовлений відмінностями швидкостей конверсії та обертальних спектрів спін-ядерних модифікацій молекул метану та дейтерометану.

6. Вперше визначено характеристичний час конверсії молекул метану в октаедричних порожнинах решітки фулериту C_{60} . Показано, що особливості температурних залежностей характеристичних часів конверсії молекул метану та дейтерометану якісно узгоджуються з теорією конверсії багатоатомних молекул.

Практичне значення отриманих результатів. Практичне значення отриманих результатів даної дисертаційної роботи полягає в здобутті нових фундаментальних знань про низькотемпературні особливості в теплоємності чистих та допованих ксеноном і азотом джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок з закритими кінцями, а також допованого метаном фулериту C_{60} . Отримані в роботі експериментальні дані про аномальний вплив домішок на температурні залежності теплоємності джгутів з-ОУНТ та C_{60} є важливим результатом для розуміння природи теплових явищ у вуглецевих наноматеріалах. Основні результати дисертації стимулюють подальший розвиток таких напрямків фізики конденсованого стану при низьких температурах як динаміка низьковимірних вуглецевих наносистем, динаміка одновимірних атомарних/молекулярних ланцюжків, адсорбованих джгутами вуглецевих нанотрубок, динаміка ансамблю матрично-ізолюваних молекул в решітці фулериту C_{60} , розвиток теорії конверсії багатоатомних молекул в конденсованих системах. Низькотемпературні дані теплофізичних властивостей вуглецевих наноматеріалів важливі при конструюванні та розробці нових приладів, які функціонують в широкому інтервалі температур, в тому числі, в умовах космосу та можуть бути використані для прогнозування теплових властивостей нових наноматеріалів. Встановлені в роботі закономірності в температурних залежностях теплоємності одновимірних ланцюжків ксенону та азоту, та визначені характеристики руйнування ланцюжків є принципово новими результатами, що можуть бути в подальшому використані при розробці приладів по розділенню газових сумішей та ізотопів.

Особистий внесок здобувача. Всі наукові статті, у яких представлені основні результати дисертаційної роботи, виконані у співавторстві. Автор приймав активну участь на всіх етапах наукового дослідження, які включають постановку завдань, підготовку та проведення експериментів, аналіз отриманих експериментальних даних, формулювання висновків і написання статей. Здобувачем було особисто проведено вимірювання теплоємності джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, закритих на кінцях, та проаналізовано вплив розмірності системи та хіральності нанотрубок на теплоємність джгутів вуглецевих нанотрубок з закритими кінцями. Дисертантом самостійно проведено вимірювання теплоємності одновимірних ланцюжків ксенону та азоту і виконано обробку та аналіз цих експериментальних даних, зокрема проведено розрахунки кількості ксенону та азоту, необхідних для формування одновимірних ланцюжків. Здобувачем проведено вимірювання теплоємності фулериту C_{60} , чистого та допованого молекулами метану, і особисто виконано аналіз внесків в теплоємність внутрішньомолекулярних, трансляційних і орієнтаційних коливань молекул C_{60} та тунельного обертання матрично-ізолюваних молекул метану розташованих в октаедричних порожнинах фулериту C_{60} . Автор приймав безпосередню участь в модернізації адіабатичного калориметра, яка була виконана перед дослідженням одновимірних ланцюжків адсорбатів. Таким чином, особистий внесок автора є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи було представлено на таких міжнародних і вітчизняних наукових конференціях:

- Mediterranean – East – Europe Meeting «Multifunctional nanomaterial» (NanoEuroMed – 2011, Uzhgorod, Ukraine, May 12–14, 2011);
- International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS'2011, St Petersburg, Russia, July 4–8, 2011);
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2012, Kharkov, Ukraine, May 14–18, 2012);
- International Conference on Theoretical Physics (Dubna – NANO – 2012), (Dubna, Russia, July 9–14, 2012);
- International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2012, Odessa, Ukraine, 2–8 September 2012);
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2013, Kharkov, Ukraine, June 3–7, 2013);
- International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS'2013, St. Petersburg, Russia, July 1–5, 2013);
- 3rd Conference-School for Young Scientists «Advanced Carbon Nanostructures and Methods of Their Diagnostics» (CSYS – 2013), (St. Petersburg, Russia, July 3, 2013);
- International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO – 2013, Bukovel, Ukraine, August 25 – September 1, 2013);
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2014, Kharkov, Ukraine, June 2–6, 2014);
- International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC2014, Almaty, Republic of Kazakhstan, August 31 – September 7, 2014);
- 3rd International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” (NANO – 2014, Yaremche, Ukraine, August 23–26, 2014);
- International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO – 2014, Lviv, Ukraine, August 27–30, 2014).

Публікації. Результати дисертації опубліковано у 21 науковій праці, з них 6 – статті у провідних фахових журналах [1–6], 2 статті [7–8] та 13 тез доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій [9–21].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний об'єм роботи складає 161 сторінки. Вона містить 44 рисунки, 5 таблиць та список використаних джерел з 264 найменувань на 29 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету й задачі досліджень та методи їх досягнення, сформульовано основні положення і результати роботи, їхня наукова новизна і практичне значення, наведено дані про особистий внесок дисертанта, апробацію роботи і описано структуру дисертації.

Перший розділ «Фізичні властивості вуглецевих наноматеріалів та низькорозмірних систем (огляд)» складається з двох підрозділів та містить огляд літератури з дослідження теплових властивостей вуглецевих наноматеріалів, 1D ланцюжків адсорбатів та матрично-ізольованих молекул домішок в октаедричних порожнинах фулериту C_{60} .

У першому підрозділі проаналізовано відмінності в структурі і властивостях різних алотропних форм вуглецю, наведено короткий огляд літературних даних про структуру та фізичні властивості нанотрубок, джгутів з-ОВНТ та низькорозмірних систем, які утворюються при адсорбції газів.

В другому підрозділі наведений короткий огляд літературних даних про структуру та фізичні властивості фулериту C_{60} , чистого та з газовими домішками. Підрозділ складається з двох частин. В першій частині розглянуті особливості структури молекули фулерену C_{60} та кристала фулериту C_{60} . В другій частині зроблено огляд літературних даних низькотемпературної теплоємності чистого фулериту, а також фулериту допованого CH_4 та CD_4 .

В кінці кожного підрозділу обґрунтовується вибір напрямку досліджень, обговорюються невирішені проблеми і формулюються задачі дисертаційної роботи.

Другий розділ «Техніка і методика експерименту» містить огляд експериментальних методик для дослідження теплоємності, опис калориметра, та інформацію про досліджувані зразки. Він складається із п'яти підрозділів.

В першому підрозділі наведено інформацію про методи вимірювання теплоємності при низьких температурах та відмічено методичні труднощі, які виникають при вимірюванні теплоємності вуглецевих наноматеріалів з високою адсорбційною здатністю.

В другому підрозділі міститься детальний опис експериментального обладнання для дослідження теплоємності при постійному тиску. Дослідження теплоємності виконані на низькотемпературному адіабатичному калориметрі, який розроблено у ФТІНТ НАН України і дозволяє проводити в інтервалі температур 1 – 300 К прецизійні вимірювання теплоємності зразків малої маси (<1 г) як чистих, так і допованих газами безпосередньо в калориметрі–вставці. Маса калориметричної комірки 0,8 г, що забезпечує високі значення внеску зразка в сумарну теплоємність.

В третьому підрозділі викладена методика виготовлення циліндричних зразків із порошку нанотрубок (фірма «Cheap Tubes», США) під тиском 1 ГПа. Середній діаметр нанотрубок в джгуті 1,1 нм. Довжина джгутів – 5 – 30 мкм. В порошку кількість джгутів одностінних нанотрубок була не менше 90 мас. %. Згідно з оцінкою зробленою із електронно-мікроскопічних знімків, кількість нанотрубок в джгуті 100 – 150.

В четвертому підрозділі викладена методика створення 1D ланцюжків Хе та N_2 адсорбованих в канавках на зовнішній поверхні джгутів з-ОВНТ. Оцінка кількості Хе та N_2 була виконана в рамках геометричної моделі. Для створення 1D ланцюжків було використано $3,81 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ моль N_2 та $3,19 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ моль Хе, відповідно.

В п'ятому підрозділі викладені методики виготовлення зразків чистого фулериту C_{60} і розчину фулериту $(CH_4)_{0,4}C_{60}$ та їх передісторія до моменту вимірювань теплоємності. Порошок C_{60} був виготовлений фірмою Term USA (Берклі, штат Каліфорнія, США). Зразок фулериту C_{60} був спресований із порошка фулериту C_{60} під тиском приблизно 0,1 ГПа в Умеа університеті (Швеція). Хімічна чистота зразка C_{60} була 99,99 %. Перед калориметричним експериментом було виконано нагрівання зразка до температури 450°C в умовах динамічного вакуумування 10^{-4} Торр.

Зразок $(CH_4)_{0,4}C_{60}$ був скомпактований із порошка C_{60} чистотою 99,99 % виготовленого фірмою SES (США). Порошок фулериту C_{60} насичався метаном 36 годин під тиском 200 МПа і температурі 575 С в Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO, Австралія). Процедура компактування зразка була виконана в університеті Umea (Швеція).

Третій розділ дисертації «Теплоємність джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок» складається з трьох підрозділів і присвячений дослідженню впливу розмірних ефектів, хіральності та домішок на низькотемпературну теплоємність джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок в інтервалі температур 2 – 120 К.

В першому підрозділі виконано аналіз впливу структурних особливостей джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок з закритими кінцями з–ОВНТ і чистоти зразків на низькотемпературну теплоємність. Систематичні відмінності (30 – 50% в інтервалі температур 20 – 120 К та в декілька разів при гелієвих температурах) між літературними даними обумовлені як експериментальними похибками вимірювань, так і тим, що в різних експериментах використовувались зразки отримані при різних умовах синтезу.

Порівняння експериментальних результатів теплоємності джгутів з–ОВНТ (наші дані) і теоретичних значень теплоємності ансамблю ізольованих одностінних вуглецевих нанотрубок типу крісло (5,5) та (10,10) (A. Sparavigna, 2008) та графіту і графену (J. None et al., 2002) показано на рис. 1. Видно, що значення теплоємності для різних форм вуглецю близькі вище 100 К та значно відрізняються нижче 30 К. Експериментальні значення теплоємності з–ОВНТ джгутів і теоретичні значення теплоємності ансамблю ізольованих одностінних вуглецевих нанотрубок типу крісло (5,5) та (10.10) близькі вище 30 К і відрізняються нижче 30 К.

В другому підрозділі виконано аналіз фононної теплоємності з–ОУНТ джгутів, та виявлено в інтервалі від 100 К до 5 К зміну температурної залежності теплоємності від характерної для 1D системи до характерної для 2D системи. Згідно з теоретичними розрахунками (L. X. Benedict et al., 1996) в досліджуваному інтервалі температур фононний внесок в теплоємність на декілька порядків більший за електронний як для нанотрубок з напівпровідниковою, так і з металічною провідністю.

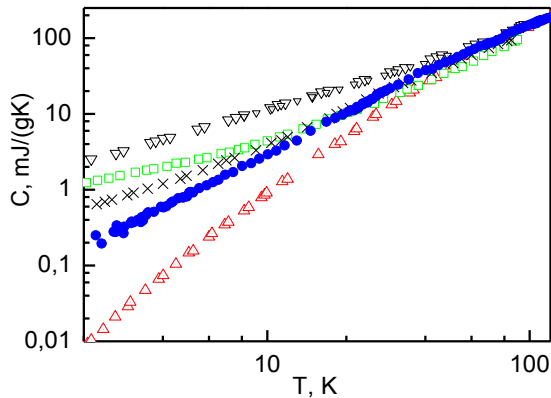


Рис. 1. Температурна залежність теплоємності: ● – експериментальні результати теплоємності з-ОБНТ джгутів; теоретичні дані: Δ – графіту (J. Hone et al., 2002), ▽ – графену (J. Hone et al., 2002), □ – ансамблю ізольованих (5,5) з-ОБНТ та × – (10,10) з-ОБНТ (A. Sparavigna et al., 2008).

Густина станів фононів PDOS ізольованих з-ОБНТ внаслідок їх квазі-одномірної структури (1D) значно відрізняється від PDOS графену та графіту. PDOS ізольованих з-ОБНТ має вигляд підзон розділених сингулярностями. В області енергій менше 2,7 меВ для ізольованих трубок хіральності (10,10) PDOS не залежить від енергії. Тому при низьких температурах теплоємність ансамблю ізольованих з-ОБНТ повинна бути пропорційна температурі $C_{SW}(T) \sim T$ на відміну від графену $C_{GR}(T) \sim T^2$ та графіту $C_{GRT}(T) \sim T^3$. З підвищенням температури відбувається заселення першої підзони (30 K) і теплоємність ізольованих з-ОБНТ описується залежністю $C_{SW}(T) \sim T^n$, $1 < n \leq 2$. При порівнянні значень PDOS для джгутів з-ОБНТ із експериментів по розсіянню нейтронів (S. Rols et al., 2000) і теоретичних розрахунків PDOS ізольованих з-ОБНТ встановлено, що профілі PDOS ізольованих з-ОБНТ і джгутів з-ОБНТ близькі вище 15 меВ, що добре узгоджується з нашими високотемпературними експериментальними даними (рис.1). Відмінності в величинах і характері поведінки експериментальної кривої теплоємності джгутів з-ОБНТ і теоретичних кривих ансамблю ізольованих з-ОБНТ (рис.1) нижче 20 K свідчать про відмінності низькочастотних областей PDOS ізольованих з-ОБНТ і джгутів з-ОБНТ, що обумовлено ван-дер-ваальсовою взаємодією між трубками в джгутах. Внаслідок такої взаємодії відбуваються зміни коливальних мод в нанотрубках і з'являються низькочастотні коливальні моди між трубками в джгутах.

Встановлено, що в діапазонах температур $2 \text{ K} < T < 5 \text{ K}$ та $108 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$ експериментальна крива описується залежностями $C(T) \sim T^{1,73}$ та $C(T) \sim T$, які близькі до квазі-двухвимірних ($\sim T^2$) та квазі-одновимірних ($\sim T$) систем, відповідно.

В третьому підрозділі показано, що температурні залежності теплоємності і теплового розширення з-ОУНТ пропорційні в інтервалі температур 36 – 120 K.

Четвертий розділ дисертації «Теплоємність одномірних ланцюжків в канавках джгутів одностінних нанотрубок» складається із трьох підрозділів і присвячений дослідженню динаміки одномірних ланцюжків адсорбатів ксенону та азоту в канавках на зовнішній поверхні джгутів з-ОБНТ.

В першому підрозділі представлено результати вперше виконаних калориметричних досліджень теплоємності одномірних ланцюжків Хе. Виявлено гігантський ефект збільшення теплоємності джгутів з–ОВНТ з адсорбованою домішкою Хе. Невелика кількість Хе (5 – 6 атомів Хе на 1000 атомів вуглецю) приводить до збільшення теплоємності на 160% при 2,6 К, 20% при 30 К та 12% при 55 К, відповідно. Температурна залежність $C_{P,He}$ молярної теплоємності 1D ланцюжків Хе в канавках джгутів з–ОВНТ показана на рис. 2 в координатах C/R (а) та C/RT (б), де R – універсальна газова стала. Для порівняння на рисунку показана теоретична крива $C_{V,He}(T)$ (A. Šiber et al., 2002) фоновної теплоємності 1D ланцюжків Хе. Нижче 8 К експериментальна $C_{P,He}(T)$ і теоретична $C_{V,He}(T)$ криві теплоємності близькі. В інтервалі 2 – 4 К домінує внесок поздовжньої моди і теплоємність лінійно залежить від температури (рис. 2б). Вище 28 К характер поведінки кривої $C_{P,He}(T)$ змінюється.

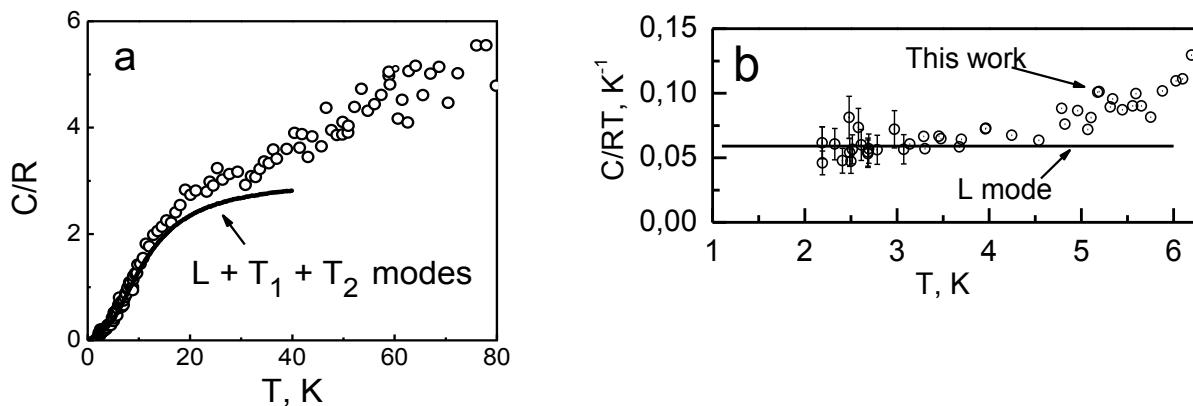


Рис. 2. Теплоємність 1D ланцюжків атомів Хе фізично адсорбованих у зовнішніх канавках джгутів з–ОВНТ: а) о – експериментальні дані; суцільна лінія – сума внесків поздовжньої L та двох поперечних T_1 , T_2 мод (теорія A. Šiber et al., 2002); б) залежність C/RT від T : о – експеримент; пряма лінія – низькотемпературна асимптотика теплоємності поздовжньої L моди.

Запропонована модель утворення одиночних теплових вакансій в 1D ланцюжках Хе, за допомогою якої вдалось описати збільшення теплоємності вище 28 К. Розраховані ентропія, ентальпія та температурна залежність концентрації теплових вакансій. Ентальпія утворення вакансій на порядок менша за енергію зв'язку атомів ксенону в канавках і в 3 – 4 рази менша за ентальпію утворення вакансій в твердому Хе. Температура ≈ 28 К, при якій внесок в теплоємність процесів розпаду ланцюжків на більш короткі, внаслідок утворення вакансій, стає помітним, близька до температури $T_0 \approx 22$ К, яка була визначена із рівняння (Л.Д. Ландау, 1937):

$$kT_0 \approx \frac{\varepsilon}{\ln N}, \quad (1)$$

де ε – глибина потенційної ями в парному потенціалі Ленарда-Джонса для атомів Хе, N – кількість атомів в ланцюжку при $T < T_0$.

В другому підрозділі обговорюються результати калориметричних досліджень теплоємності 1D ланцюжків молекул азоту C_{P,N_2} , адсорбованих в канавках джгутів з-ОВНТ. Експериментальні значення молярної теплоємності 1D ланцюжків N_2 і теоретичний розрахунок $C_{V,Kr}$ фононної теплоємності 1D ланцюжків Kr показані на рис. 3. Суцільними прямими на рис 3b показані асимптотичні прямі лінійної поведінки теплоємності поздовжньої L моди 1D ланцюжків азоту та кріптонію. Розбіжності між $C_{V,Kr}$ і експериментальними величинами C_{P,N_2} нижче 4 К, імовірно, обумовлені впливом нецентральної взаємодії між молекулами N_2 і вуглецевими трубками.

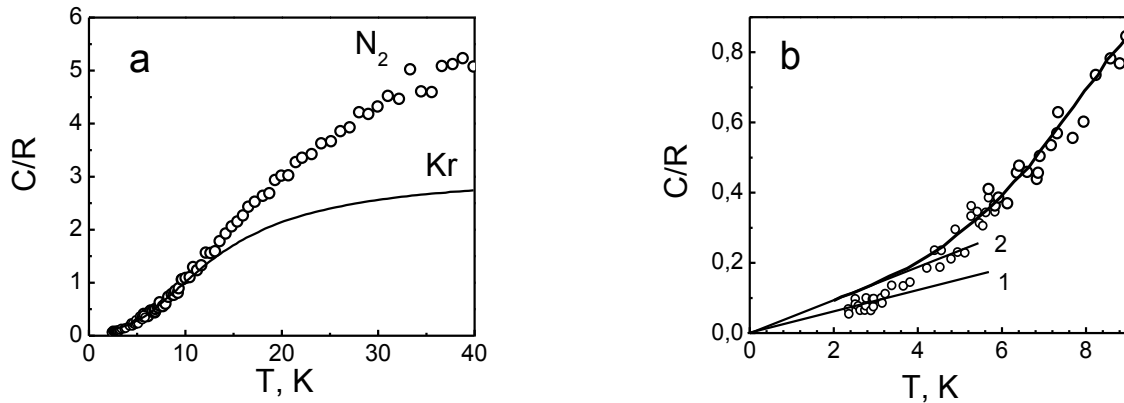


Рис. 3. Теплоємність 1D ланцюжків в канавках джгутів з-ОВНТ в температурному інтервалі 2 – 40 К (а) та 2 – 9 К (б). Експеримент: кружки – C_{P,N_2} азоту. Теорія: суцільна лінія – C_V кріптонію. (б) суцільні прямі – асимптотики лінійної низькотемпературної поведінки теплоємності поздовжньої акустичної моди L молекул N_2 (пряма 1) та атомів Kr (пряма 2).

Вище 15 К розбіжності між $C_{P,N_2}(T)$ та $C_{V,Kr}(T)$ обумовлені різницею $C_P - C_V$ та вкладом лібрацій N_2 . Визначені частоти ω на краю зони Бриллюена та температури Дебая $\theta_{D,L}$ для поздовжніх акустичних мод L азоту та ксенону. Отримані із експерименту значення ω та $\theta_{D,L}$ для 1D ланцюжків Хе добре узгоджуються із теоретичними розрахунками.

П'ятий розділ дисертації «Низькотемпературна теплоємність фулериту C_{60} » складається із трьох підрозділів і присвячений дослідженню теплоємності фулериту C_{60} при низьких температурах.

В першому підрозділі виконано аналіз розбіжностей між отриманими результатами та літературними даними теплоємності C_{60} в температурному інтервалі 0,2 – 300 К. Розбіжності між експериментальними даними можуть бути обумовлені похибками вимірювань, впливом теплообмінного гелію, відмінностями чистоти зразків та концентрацій пентагонних і гексагонних конфігурацій.

В другому підрозділі проведено аналіз внесків внутрішньомолекулярних коливань C_{in} і коливань решітки $C_{P,lat}$ в теплоємність C_{60} . Внесок C_{in} розрахований в рамках моделі Ейнштейна з використанням даних про частоти (V. Schettino et al., 2001) коливань атомів вуглецю в молекулі C_{60} . Внесок C_{in} стає істотним вище 50 К і становить близько 50% при 100 К і більше 90% вище 270 К від теплоємності C_{60} .

Залежність $C_{P,lat}(T)$, яка представлена на рис. 4а, нижче 2,3 К описується виразом $C_{P,lat}(T) = 0,01 \cdot T + 0,00322T^3$ ($J/mol \cdot K$). Лінійний та кубічний внески обумовлені обертальними тунельними рівнями та акустичними коливаннями решітки, відповідно. Виконано розрахунок температури Дебая $\theta_0 = 84,4$ К при $T \rightarrow 0$ К. Експериментальна крива $C_{P,lat}(T) = C_{V,lat}(T) = A_1 \cdot T + C_D(\theta_0) + C_{E,lib}(\theta_{E,lib})$, представлена на рис. 4б, описана в інтервалі від 1,2 до 40 К вкладками: тунельних обертальних рівнів ($A_1 \cdot T$), трансляційних коливань $C_D(\theta_0)$ (в рамках моделі Дебая з $\theta_0 = 84,4$ К) та лібрацій $C_{E,lib}(\theta_{E,lib})$ (в рамках моделі Ейнштейна з $\theta_{E,lib} = 32,5$ К).

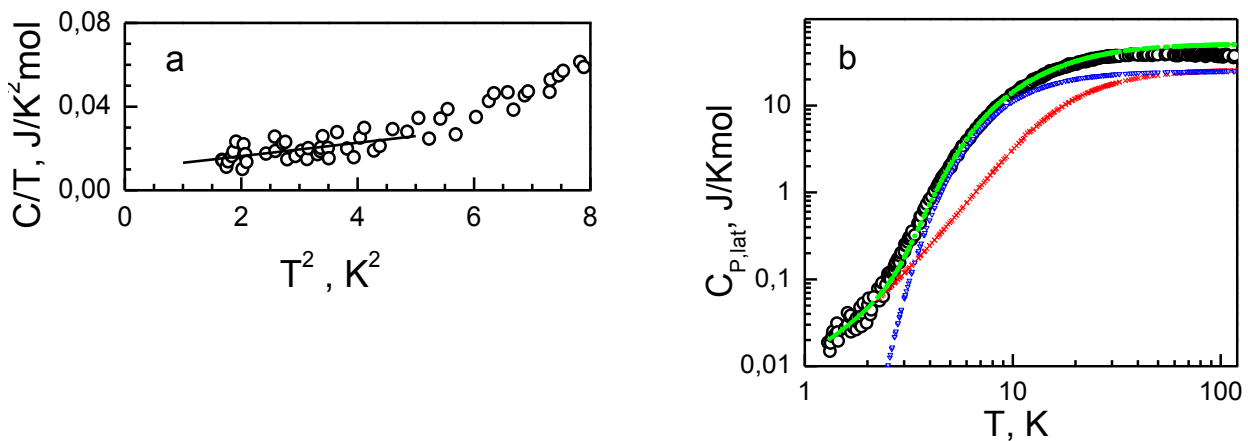


Рис. 4. Низькотемпературна теплоємність C_{60} : а) в координатах C/T від T^2 . б) Теплоємність решітки $C_{P,lat}(T) = C_p(T) - C_{in}(T)$ фулериту C_{60} . Експеримент: (○). Розрахунок: × – внесок обертальних тунельних рівнів та трансляційних коливань решітки ($A_1 \cdot T + C_D$); Δ – внесок орієнтаційних коливань решітки ($C_{E,lib}$); — сумарна теплоємність $C_{V,lat}(T)$.

Встановлено, що теплоємність решітки $C_{P,lat}$ фулериту C_{60} слабо залежить від температури в інтервалі від 60 до 150 К. Після фазового переходу при $T > T_c$ величина $C_{V,lat}(T)$ близька до $4,5 R$ (R – газова стала), що свідчить про те, що в високотемпературній фазі обертання молекул C_{60} майже вільне. Така поведінка $C_{V,lat}$ узгоджується з результатами досліджень розсіяння нейтронів (S. Rols et al., 2012) та ЯМР (R. Tucko et al., 1991).

В третьому підрозділі показано, що температурні залежності теплоємності $C_p(T)$ та коефіцієнта лінійного теплового розширення $\alpha(T)$ пропорційні в інтервалі від 5 до 63 К. Цей результат вказує, що: 1) основний внесок в $\alpha(T)$ вносять ангармонізми орієнтаційних та трансляційних коливань; 2) коефіцієнт Грюнайзена фулериту C_{60} $\gamma(T)$ слабо залежить від температури. На підставі отриманих значень $C_p(T)$ та літературних значень теплового розширення, модуля об'ємної пружності і молярного об'єму була виконана оцінка коефіцієнта Грюнайзена фулериту C_{60} $\gamma(T) \approx 3$.

Шостий розділ дисертації «Теплоємність матрично-ізолюваних молекул метану в октаедричних порожнинах фулериту C_{60} : ізотопічні ефекти» складається із чотирьох підрозділів і присвячений дослідженню низькотемпературної динаміки матрично-ізолюваних молекул метану в октаедричних порожнинах кристалічної решітки фулериту C_{60} .

В першому підрозділі обговорюються результати калориметричних досліджень твердого розчину $(CH_4)_{0,4}C_{60}$. Виділено і проаналізовано внесок молекул CH_4 в теплоємність розчину. Температурна залежність теплоємності C_{CH_4} молекул CH_4 показана на рис. 5a в інтервалі температур 1,4 – 120 К та на рис 5b в інтервалі 1,4 – 18 К.

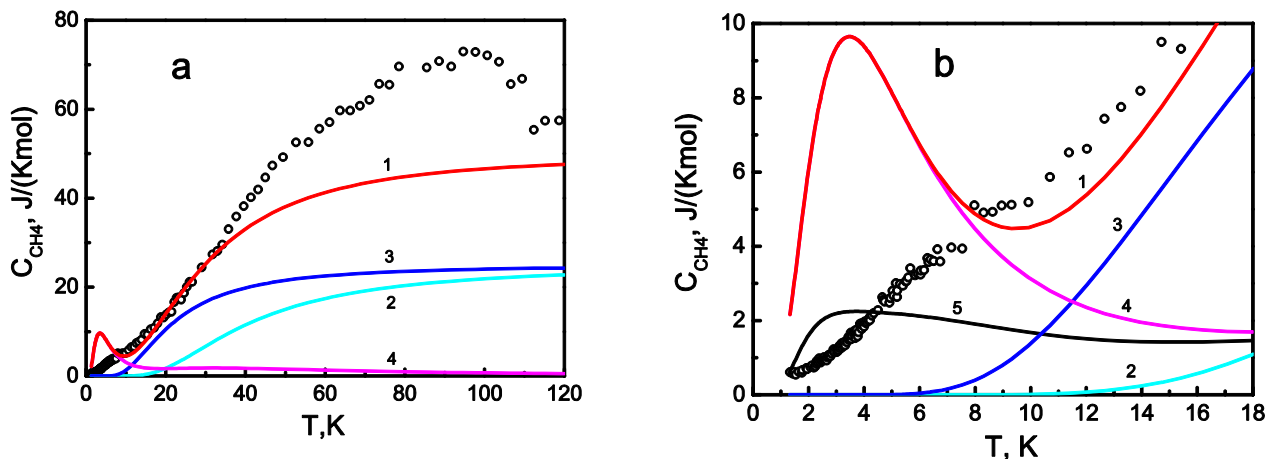


Рис. 5. Внесок C_{CH_4} (o) молекул CH_4 в теплоємність розчину $(CH_4)_{0,4}C_{60}$ в інтервалі температур: а) 1,4 – 120 К та б) 1,4 – 18 К. Розраховані температурні залежності молярної теплоємності трансляційних коливань (C_{tr} , крива 2), лібрацій (C_{lib} , крива 3), тунельного обертання молекул CH_4 для рівноважного ($C_{rot, eq}$, крива 4) та високотемпературного ($C_{rot, high}$, крива 5 на рис. 5b) розподілів спінів-ядерних модифікацій. Сумарна теплоємність C_{calc} (крива 1).

Експериментальну $C_{CH_4}(T)$ в інтервалі 8 – 35 К можна описати сумою внесків трансляційних коливань (C_{tr} , крива 2), лібрацій (C_{lib} , крива 3) та тунельного обертання молекул CH_4 ($C_{rot, eq}$, крива 4) для рівноважного розподілу спінів-ядерних модифікацій молекул:

$$C_{calc} = C_{tr} + C_{lib} + C_{rot, eq}, \quad (2)$$

Відмінності між $C_{CH_4}(T)$ та C_{calc} в інтервалі 35 – 90 К обумовлені «додатковими» обертальними збудженнями молекул CH_4 в області орієнтаційного фазового переходу із фази скла в орієнтаційно-упорядковану фазу C_{60} . Спад $C_{CH_4}(T)$ при $T > 90$ К обумовлений, в основному, зміною характеру обертального руху молекул CH_4 від лібрацій до майже вільного обертання.

В другому підрозділі обговорюються результати дослідження тунельного обертання та спин-ядерної конверсії молекул CH_4 в октаедричних порожнинах C_{60} . Встановлено, що нижче 8 К домінуючим є внесок тунельного обертання молекул CH_4 в теплоємність $C_{\text{CH}_4}(T)$. Внесок тунельного обертання в $C_{\text{CH}_4}(T)$ визначається низькоенергетичними рівнями обертальних спектрів А-, Т-, та Е- спин-ядерних модифікацій молекул CH_4 та співвідношенням між характеристичним часом конверсії $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ та часом вимірювання одного значення теплоємності t_m . Час конверсії $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ визначається рівнянням (М.І. Bagatskii et al., 2012):

$$\tau_{\text{CH}_4}(T) = -t_m / \ln(1 - K'), \quad (3)$$

де $K' = C_{\text{CH}_4} / C_{\text{rot, eq}}$ – доля молекул CH_4 від рівноважного розподілу, в яких за час t_m відбулась конверсія. Визначена температурна залежність $\tau_{\text{CH}_4}(T)$. Порівняння $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ для розчину $(\text{CH}_4)_{0,40}\text{C}_{60}$ з $\tau_{\text{CD}_4}(T)$ для $(\text{CD}_4)_{0,40}\text{C}_{60}$ приведено на рис. 7. Залежності $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ та $\tau_{\text{CD}_4}(T)$ якісно подібні і $\tau_{\text{CH}_4}(T) > \tau_{\text{CD}_4}(T)$. З підвищенням температури $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ та $\tau_{\text{CD}_4}(T)$ зменшуються. При температурі 4 К τ_{CH_4} в $\approx 4,7$ рази більше, ніж τ_{CD_4} . Відмінності і характер температурних залежностей $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ та $\tau_{\text{CD}_4}(T)$ якісно узгоджуються з теоріями конверсії в багатоатомних молекулах („гібридним” механізмом та „квантовою” релаксацією).

В третьому підрозділі аналізуються ізотопічні ефекти в низькотемпературній теплоємності розчинів $(\text{CH}_4)_{0,4}\text{C}_{60}$ та $(\text{CD}_4)_{0,4}\text{C}_{60}$. Ізотопічні ефекти в $C_{\text{CH}_4}(T)$ та $C_{\text{CD}_4}(T)$ показані в області температур 1,2 – 120 К на рис. 6а та в області температур 1,2 – 18 К на рис. 6б. Величини температур Ейнштейна для трансляційних коливань та лібрацій молекул CH_4 ($\theta_{\text{CH}_4, \text{tr}} = 126,5$ К, $\theta_{\text{CH}_4, \text{lib}} = 67$ К), більші ніж молекул CD_4 ($\theta_{\text{CD}_4, \text{tr}} = 112,6$ К, $\theta_{\text{CD}_4, \text{lib}} = 51$ К). В інтервалі температур 12 – 40 К ізотопічні ефекти обумовлені, в основному, різницею частот локальних трансляційних коливань та лібрацій молекул CH_4 і CD_4 .

В четвертому підрозділі викладено результати досліджень ізотопних ефектів обумовлених тунельним обертанням молекул CH_4 та CD_4 . Нижче 14 К, внески трансляційних і лібраційних мод зменшуються по експоненціальній залежності і в макроскопічному масштабі проявляються квантові закономірності в ізотопних ефектах. В випадку рівноважного розподілу модифікацій молекул CH_4 та CD_4 ізотопічний ефект визначається різницею між кривими $C_{\text{rot, eq, CH}_4}(T)$ та $C_{\text{rot, eq, CD}_4}(T)$. Ізотопічний ефект між експериментальними кривими $C_{\text{CH}_4}(T)$ (кружки) та $C_{\text{CD}_4}(T)$ (хрестики) в області температур 1,2 – 6 К (рис. 6б) обумовлений як відмінностями між обертальними спектрами спин-ядерних модифікацій молекул CH_4 і CD_4 , так і різницею швидкості конверсії між найнижчими тунельними рівнями модифікацій цих молекул. В області температур 1,3 – 5,5 К та 1,4 – 8 К експериментальні теплоємності $C_{\text{CD}_4}(T)$ та $C_{\text{CH}_4}(T)$ визначаються кількістю молекул, в яких за ефективний час t_m одного вимірювання теплоємності відбулась конверсія.

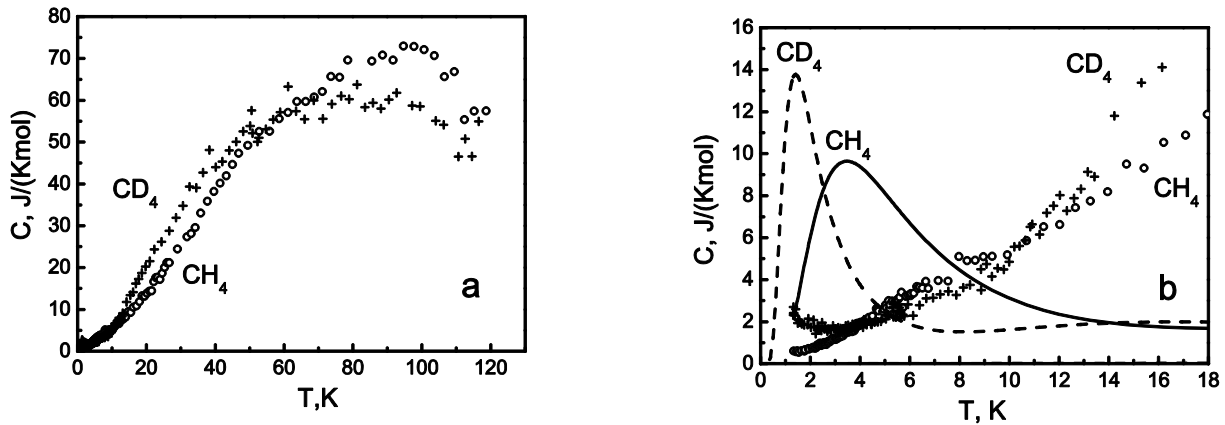


Рис. 6. Ізотопічні ефекти в $C_{CH_4}(T)$ (кружки) та $C_{CD_4}(T)$ (хрестики) в області температур: а) 1,2 – 120 К та б) 1,2 – 18 К. Суцільною та пунктирною лінією на рис. 6б показані розраховані значення теплоємності $C_{rot, eq, CH_4}(T)$ та C_{rot, eq, CD_4} обумовлені тунельним обертанням молекул CH_4 та CD_4 для рівноважного розподілу модифікацій.

При температурах вище $\approx 5,5$ К та ≈ 8 К теплоємності $C_{CD_4}(T)$ та $C_{CH_4}(T)$, відповідно, мають температурні залежності для рівноважного розподілу модифікацій молекул. При низьких температурах, коли заселені тільки найнижчі рівні енергетичних спектрів спін-ядерних модифікацій молекул, домінує гібридний механізм конверсії (А. J. Nijman et al., 1980). Швидкість конверсії визначається імовірністю передачі енергії конверсії фононам. Оскільки нецентральна взаємодія між молекулами CD_4 та C_{60} більша, ніж між молекулами CH_4 та C_{60} імовірність передачі молекулами CD_4 енергії конверсії фононам більша, ніж у випадку молекул CH_4 і, відповідно, вище швидкість конверсії молекул CD_4 (рис. 7).

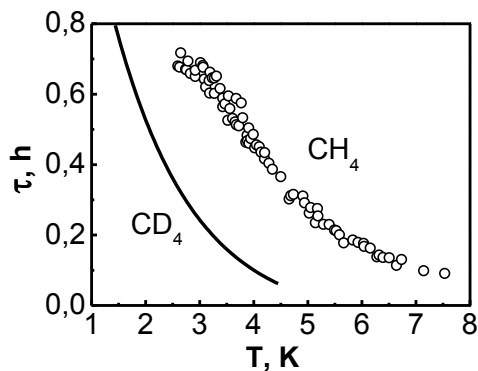


Рис. 7 Характеристичні часи спін-ядерної конверсії молекул метану $\tau_{CH_4}(T)$ (кружки) та дейтерометану $\tau_{CD_4}(T)$ (суцільна крива).

Це призводить до більш високих значень теплоємності $C_{CD_4}(T)$ порівняно з $C_{CH_4}(T)$ нижче 4 К (рис. 6б). Зі збільшенням температури зростає внесок механізму конверсії– «квантова релаксація» (R. F. Curl et al., 1967). Згідно з цією теорією, конверсія реалізується без зміни енергії внаслідок тунельних переходів між співпадаючими енергетичними рівнями модифікацій. Оскільки заселеність співпадаючих енергетичних рівнів модифікацій у випадку молекул CD_4 більша ніж CH_4 , є більшою і швидкість конверсії молекул CD_4 . Це призводить до того, що ізотопічний ефект в $C_{CD_4}(T)$ та $C_{CH_4}(T)$ вище 4 К має складний характер.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі була вирішена важлива задача в області фізики низьких температур, а саме: експериментально виявлено особливості низькотемпературної теплоємності вуглецевих нанотрубок і фулеритів, чистих та допованих газами, які обумовлені структурою і зниженою розмірністю таких наноматеріалів, а також тунельним обертанням і конверсією молекул домішок.

Основними оригінальними результатами дисертаційної роботи є такі:

1. Виявлено зміну температурної залежності теплоємності джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, закритих на кінцях, в інтервалі 5–105 K від квадратичної, характерної для 2D систем, до лінійної, характерної для 1D систем. Встановлено, що в низькоенергетичній частині спектра густина станів фононів в джгутах нанотрубок є лінійною функцією енергії. Така поведінка пояснюється домінуючим внеском теплових збуджень між вуглецевими нанотрубками в джгутах при гелієвих температурах.

2. Експериментально встановлено теплоємність одновимірних ланцюжків адсорбатів ксенону та азоту в канавках джгутів вуглецевих нанотрубок і визначено частоти поздовжніх мод фононів на границі зони Бріллюена. Показано, що для таких ланцюжків температурні залежності теплоємності в інтервалі 2 – 4 K є близькими до лінійної і визначаються, в основному, внеском поздовжніх мод. Внесок орієнтаційних коливань молекул азоту в теплоємність ланцюжків стає суттєвим вище 15 K.

3. Експериментально виявлено різке збільшення теплоємності 1D ланцюжків ксенону вище 28 K та описано це збільшення в рамках запропонованої моделі поодиноких теплових вакансій. Визначено ентальпію і ентропію утворення поодиноких теплових вакансій, а також температурну залежність концентрації вакансій.

4. Показано, що температурні залежності теплоємності та коефіцієнта лінійного теплового розширення фулериту C_{60} пропорційні в інтервалі температур 5 – 63 K. Визначено внески внутрішньомолекулярних коливань і коливань решітки в теплоємність фулериту C_{60} в широкій області температур. Встановлено, що в інтервалі 1,2 – 40 K теплоємність решітки C_{60} визначається внесками тунельних обертальних рівнів, трансляційних та орієнтаційних коливань, для яких визначено значення температур Дебая та Ейнштейна.

5. Виявлено ізотопічні ефекти в теплоємності розчинів проникнення молекул метану та дейтерометану в фулериті C_{60} . Встановлено, що при температурах нижче 8 K ізотопічний ефект в теплоємності розчинів визначається тунельним обертанням молекул і обумовлений відмінностями швидкостей конверсії та обертальних спектрів спин-ядерних модифікацій молекул метану та дейтерометану.

6. Визначено характеристичний час конверсії молекул метану в порожнинах решітки фулериту C_{60} . Показано, що відмінності в температурних залежностях характеристичних часів конверсії молекул метану та дейтерометану якісно узгоджуються з теорією конверсії багатоатомних молекул.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. The specific heat and the radial thermal expansion of bundles of single-walled carbon nanotubes / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, A. V. Dolbin, V. V. Sumarokov, B. Sundqvist // ФНТ. – 2012. – Т. 38, № 6. – С. 667 – 673.
2. Bagatskii M. I. The heat capacity of nitrogen chain in grooves of single-walled carbon nanotube bundles / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov // ФНТ. – 2013. – Т. 39, № 5. – С. 568 – 573.
3. Experimental low-temperature heat capacity of one-dimensional xenon adsorbate chains in the grooves of carbon c-SWNT bundles / M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, V. V. Sumarokov, **M. S. Barabashko** // ФНТ. – 2013. – Т. 39, № 7. – С. 801 – 805.
4. Low temperature dynamics of matrix isolated methane molecules in fullerite C₆₀. The heat capacity, isotope effects / M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin, **M. S. Barabashko**, B. Sundqvist // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 8. – С. 873 – 880.
5. Багацкий М. И. Тепловые вакансии в 1D – цепочках адсорбата Хе в канавках связок нанотрубок / М. И. Багацкий, **М. С. Барабашко**, В. В. Сумароков // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99, № 8. – С. 532 – 536.
6. The low temperature heat capacity of fullerite C₆₀ / M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, **M. S. Barabashko**, A. V. Dolbin and B. Sundqvist // ФНТ. – 2015. – Т. 41, № 8. – С. 812 – 819.
7. Sumarokov V. V. Heat capacity of 1D chains of atoms/molecule adsorbates in the grooves of c-SWNT bundles / V. V. Sumarokov, M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko** // In the book “Nanocomposites, Nanophotonics, Nanotechnology, and Applications” – 2015. – Springer International Publishing, Switzerland – P. 175 – 184.
8. **Barabashko M. S.** The heat capacity of nanotube bundles with 1D chains of gas adsorbates / **M. S. Barabashko**, M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov // In the book “Nanotechnology in the security systems” – 2015. – Springer Science+Business Media, the Netherlands – P. 121 – 130.
9. The features of the low temperature behavior of heat capacity and conductivity of bundles of single-walled carbon nanotubes / M. I. Bagatskii, A. V. Dolbin, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov, B. A. Danilchenko // Mediterranean – East – Europe Meeting “Multifunctional nanomaterial” NanoEuroMed: international conference, May 12 – 14, 2011: book of abstracts. – Ukraine, Uzhgorod, 2011. – P. 150.
10. The features of the low temperature behavior of heat capacity and thermal expansion of bundles of single-walled carbon nanotubes / M. I. Bagatskii, A. V. Dolbin, V. V. Sumarokov, **M. S. Barabashko** // “Advanced Carbon

- Nanostructures” ACN 2011: international conference, July 4 – 8, 2011: book of abstracts. – Russia, St. Petersburg, 2011. – P. 112.
11. The influence of nitrogen saturation on specific heat of carbon nanotube bundles / **M. S. Barabashko**, M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin // “Low temperature physics” ICYS–LTP–2012: international conference for young scientists, May 3 – 7, 2012: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 170.
 12. Heat capacity of single-walled carbon nanotube bundles saturated with nitrogen / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin // “Dubna – Nano 2012”: international conference on theoretical physics, July 9 – 14, 2012: book of abstracts. – Russia, Dubna, 2012. – P. 25.
 13. The size effects on the heat capacity of bundles of single-walled carbon nanotubes and the Grüneisen parameter / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin // ”Cryocrystals and Quantum Crystals CC–2012”: international conference, September 2 – 8, 2012: book of abstracts.– Ukraine, Odessa, 2012. – P. 100.
 14. Dynamics of CH₄ molecules trapped in cavities of fullerite C₆₀ / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov // “Low temperature physics ICYS – LTP – 2013” : international conference for young scientists, June 3 – 7, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Kharkov, 2013. – P. 135.
 15. Low temperature heat capacity of 1D chains of adsorbates (Xe, N₂) in outer grooves of c–SWNT bundles / M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, **M. S. Barabashko** // “Advanced Carbon Nanostructures ACNS’2013”: international conference, July 1 – 3, 2013: book of abstracts. – Russia, St. Petersburg, 2013. – P. 105.
 16. The low temperature heat capacity of the C₆₀–CH₄ solution / M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin, **M. S. Barabashko** , Sundqvist B. // “Advanced Carbon Nanostructures and Methods of Their Diagnostics CSYS’2013”: international conference – school for young scientists, July 3, 2013: book of abstracts. – St. Petersburg, Russia, 2013. – P. 28.
 17. The low temperature heat capacity of CH₄ molecules trapped in cavities of fullerite C₆₀ / M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin, **M. S. Barabashko** // “Nanotechnology and Nanomaterials, NANO – 2013”: international research and practice conference, August 25 – September 1, 2013: book of abstracts. – Bukovel, Ukraine, 2013. – P. 202.
 18. Heat capacity of fullerite C₆₀ / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov // “Cryocrystals and Quantum Crystals CC – 2014”: international conference, August 31 – September 7, 2014: book of abstracts. – Almaty, Kazakhstan, 2014. – P. 54.

19. The contribution of the disordering effects to the heat capacity of the 1D xenon chains / **M. S. Barabashko**, M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov // “Low temperature physics ICYS – LTP – 2014”: international conference for young scientists, June 2 – 6, 2014: book of abstracts. – Ukraine, Kharkov, 2014. – P. 157.
20. Heat capacity of quasi – 1D chains of Xe atoms adsorbed in outer grooves of carbon c – SWNT bundles: thermal vacancies effect / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov // “Nanotechnology and Nanomaterials NANO – 2014”: international research and practice conference, August 27–30, 2014: book of abstracts. – Ukraine, Lviv, 2014. – P. 118.
21. The experimental heat capacity of fullerite C_{60} / **M. S. Barabashko**, M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov // “Nanotechnology: from fundamental research to innovations NANO – 2014”: international summer school, August 23 – 26, 2014: book of abstracts. – Ukraine, Yaremche, 2014. – P. 11.

АНОТАЦІЯ

Барабашко М. С. Низькотемпературна теплоємність чистих та допованих простими газами вуглецевих наноматеріалів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2016.

Дисертацію присвячено дослідженню теплоємності вуглецевих наноматеріалів, особливості низькотемпературної динаміки яких визначаються квантовими та розмірними ефектами. Отримано нові експериментальні дані щодо теплоємності джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок, закритих на кінцях, і фулериту C_{60} , чистих та допованих Хе, N_2 , CH_4 в інтервалі температур 1,2 – 120 К. Виявлено, що в інтервалі температур від 5 до 105 К характер поведінки теплоємності джгутів вуглецевих нанотрубок змінюється від квадратичної залежності, характерної для 2D систем, до лінійної характерної для 1D систем. Вперше експериментально знайдено теплоємність 1D ланцюжків атомів Хе та молекул N_2 , адсорбованих в зовнішні канавки джгутів вуглецевих нанотрубок. Вперше встановлено низькотемпературну залежність теплоємності розчину проникнення молекул метану в фулериті C_{60} . Виділено і проаналізовано внесок ансамблю матрично-ізолюваних молекул CH_4 в октаедричних порожнинах решітки фулериту. Виявлено, що ізотопічний ефект в теплоємностях розчинів проникнення молекул метану і дейтерометану в фулериті C_{60} нижче температури 8 К має квантову природу і обумовлений відмінностями швидкостей конверсії та оберտальних спектрів спін-ядерних модифікацій молекул CH_4 і CD_4 .

Ключові слова: вуглецеві наноструктури, теплоємність, фулерит C_{60} , джгути нанотрубок, адіабатична калориметрія, тунельне обертання, спін-ядерна конверсія, ізотопічні ефекти, 1D ланцюжки.

АННОТАЦИЯ

Барабашко М. С. Низкотемпературная теплоемкость чистых и допированных простыми газами углеродных наноматериалов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.09 – физика низких температур. – Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена исследованию теплоемкости углеродных наноматериалов и низкоразмерных систем, особенности в низкотемпературной динамике которых определяются квантовыми и размерными эффектами. Получены новые экспериментальные данные о теплоемкости связок одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами (з-ОУНТ) и фуллерита C_{60} , чистых и допированных газами (Xe, N_2 , CH_4), в интервале температур 1,2 – 120 К.

Получена информация о динамике и спектре тепловых возбуждений в связках з-ОУНТ. Впервые показано, что ниже 5 К теплоемкость обусловлена, в основном, акустическими низкочастотными возбуждениями между трубками в связках и поведение теплоемкости близко к случаю характерному для квази-двумерных ($\sim T^2$) систем. Этот факт указывает, что плотность состояний фононов пропорциональна энергии в низкоэнергетической области спектра. Показано, что в интервале от 105 до 120 К поведение теплоемкости близко к случаю характерному для квази-одномерных ($\sim T$) систем.

Впервые экспериментально определены закономерности температурных зависимостей теплоемкости 1D цепочек атомов Xe и молекул N_2 , адсорбированных во внешние канавки связок з-ОУНТ. Для 1D цепочек Xe и N_2 определены значения частот продольной моды фононов на краю зоны Бриллюэна. Либрации молекул N_2 вносят вклад в теплоемкость 1D цепочек выше 15 К. Впервые экспериментально обнаружен и исследован вклад вакансий в 1D цепочках Xe. Определены энтальпия и энтропия одиночных тепловых вакансий.

Экспериментально определены вклады внутримолекулярных и решеточных колебаний в теплоемкость C_{60} . Показано, что ниже 40 К решеточная теплоемкость C_{60} описывается вкладами: туннельных вращательных уровней, трансляционных и ориентационных колебаний, а в интервале температур 60 – 150 К она слабо зависит от температуры. Выше 260 К вращательное движение молекул C_{60} близко к свободному.

Впервые исследована теплоёмкость раствора внедрения молекул CH_4 в фуллерите C_{60} в температурном интервале 1,4 – 120 К. Выделен и проанализирован вклад ансамбля матрично-изолированных молекул CH_4 в октаэдрических полостях решетки C_{60} в теплоёмкость раствора. Проведено сопоставление теплоёмкости молекул CH_4 и CD_4 в растворах внедрения молекул CH_4 и CD_4 в фуллерите C_{60} . Установлено, что при температурах выше 90 К характер вращательного движения молекул CH_4 и CD_4 изменяется от ориентационных колебаний к заторможенному вращению. Показано, что в

области температур 14 – 35 К изотопический эффект в теплоёмкости обусловлен различиями частот локальных трансляционных колебаний и либраций молекул CH_4 и CD_4 . Установлено, что вклад туннельного вращения молекул CH_4 и CD_4 в теплоемкость доминирует при температурах ниже 8 К. Определено характеристическое время $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ спин-ядерной конверсии молекул CH_4 . Показано, что изотопический эффект ниже 8 К обусловлен различиями скоростей конверсии и вращательных спектров спин-ядерных модификаций молекул CH_4 и CD_4 . Различия и характеры зависимостей $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ и $\tau_{\text{D}_4}(T)$ качественно согласуются с теориями конверсии многоатомных молекул («гибридным» механизмом та «квантовой» релаксацией).

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, теплоемкость, фуллерит C_{60} , связки нанотрубок, адиабатическая калориметрия, туннельное вращение, спин-ядерная конверсия, изотопические эффекты, 1D цепочки.

ABSTRACT

Barabashko M. S. The low-temperature heat capacity of pure and doped by gas impurities carbon nanomaterials. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics by speciality 01.04.09 – low temperature physics. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkov, 2016.

The thesis is devoted to the studies of the heat capacity of carbon nanomaterials for which the features of low-temperature dynamics are determined by quantum and size effects. The new experimental data of the heat capacity of bundles of carbon nanotubes with closed-caps and fullerite C_{60} , as pure as doped by Xe, N_2 , CH_4 has been obtained in the temperature interval 1,2 – 120 K. The dimensional crossover of changes the behavior of heat capacity from 2D to 1D has been detected for bundles of single-walled carbon nanotubes in the temperature interval 5 – 105 K. It has been experimentally investigated for the first time the heat capacity of 1D chains of Xe and 1D chains of N_2 , adsorbed in the outer grooves of bundles of single-walled carbon nanotubes. For the first time the low temperature heat capacity of fullerite C_{60} doped by CH_4 has been investigated. The contribution of matrix-isolated CH_4 molecules in the octahedral cavities of C_{60} to the heat capacity of the solution has been separated and analyzed. The contributions of CH_4 and CD_4 molecules to the heat capacities of the C_{60} doped by CH_4 and CD_4 , respectively, have been compared. It was found that the isotopic effect below 8 K has a quantum nature and it is caused by the difference between both the conversion rates and the rotational spectra of the nuclear spin species of CH_4 and CD_4 molecules.

Keywords: carbon nanostructures, heat capacity, fullerite C_{60} , nanotube bundles, adiabatic calorimetry, tunnel rotation, spin-nuclear conversion, isotopic effects, 1D chains.

Підписано до друку 13.04.2016 р. Формат 60x90/16.
Обсяг 0.9 ум.-друк. арк. Папір офсетний. Друк – на
цифровому лазерному комплексі Xerox DocuTech 6135.
Наклад 120 прим. Зам № 113

Віддруковано в друкарні ТОВ «Цифра принт»
на цифровому лазерному комплексі Xerox DocuTech 6135
Свідоцтво про держ. реєстрацію А01 №432705 від. 3.08.2009 р.
Адреса: м. Харків, вул. Данилевського, 30.