

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО–ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
им. Б.И. ВЕРКИНА**

На правах рукописи

БАРАБАШКО Максим Сергеевич

УДК 536.48

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЧИСТЫХ И
ДОПИРОВАННЫХ ПРОСТЫМИ ГАЗАМИ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

01.04.09 – физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Научный руководитель
Багацкий Михаил Иванович,
доктор физ. – мат. наук

Харьков – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ (ОБЗОР).....	15
1.1. Структура и физические свойства нанотрубок.....	15
1.1.1. Общие сведения о нанотрубках.....	15
1.1.2. Теплоемкость связок одностенных углеродных нанотрубок (з-ОУНТ) очищенных от газовых примесей.....	19
1.1.3. Теплоемкость низкоразмерных систем адсорбатов в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ.....	22
1.2. Структура и физические свойства фуллерита.....	27
1.2.1. Общие сведения о фуллерите.....	27
1.2.2. Теплоемкость чистого и допированного газовыми примесями фуллерита C_{60}	29
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА.....	38
2.1. Особенности низкотемпературной калориметрии.....	38
2.2. Адиабатический калориметр.....	42
2.3. Методика создания образцов связок з-ОУНТ.....	47
2.4. Методика заполнения канавок связок з-ОУНТ 1D цепочками сформированных из адсорбированных газов.....	53
2.5. Методика изготовления и предыстория образцов C_{60} и $C_{60}-CH_4$	60
РАЗДЕЛ 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ СВЯЗОК ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	64
3.1. Влияние чистоты образцов и структурных особенностей связок з-ОУНТ на их низкотемпературную теплоемкость.....	64
3.2. Влияние размерности на фононную теплоемкость связок з-ОУНТ.....	71
3.3. Сопоставление теплоемкости и других физических свойств связок з-ОУНТ.....	77

Выводы	80
РАЗДЕЛ 4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОДНОМЕРНЫХ ЦЕПОЧЕК АДСОРБАТА КСЕНОНА И АЗОТА В КАНАВКАХ СВЯЗОК 3–ОУНТ.....	82
4.1. Теплоемкость 1D цепочек атомов Хе.....	83
4.2. Теплоемкость 1D цепочек молекул N ₂	95
Выводы	101
РАЗДЕЛ 5. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФУЛЛЕРИТА C ₆₀	102
5.1. Экспериментальные данные.....	103
5.2. Вклад трансляционных, вращательных и внутримолекулярных степеней свободы в низкотемпературную теплоемкость фуллерита C ₆₀	106
5.3. Сопоставление теплоемкости и линейного теплового расширения фуллерита C ₆₀	111
Выводы	115
РАЗДЕЛ 6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ МАТРИЧНО–ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ МЕТАНА В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ПОЛОСТЯХ ФУЛЛЕРИТА C ₆₀ : ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ	116
6.1. Низкотемпературная теплоемкость твердого раствора внедрения (CH ₄) _{0,4} C ₆₀	117
6.2. Туннельное вращение и спин–ядерная конверсия молекул CH ₄ в полостях фуллерита C ₆₀	121
6.3. Изотопические эффекты в теплоемкости молекул CH ₄ и CD ₄ в растворах внедрения (CH ₄) _{0,4} C ₆₀ и (CD ₄) _{0,4} C ₆₀ выше 8 К	125
6.4. Квантовые изотопические эффекты в теплоемкости молекул CH ₄ и CD ₄	127
Выводы	129
ВЫВОДЫ	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	133

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

з–ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки с закрытыми концами

ПЭМ – просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп

ПСФ – плотность состояний фононов

C_{ph} – фононная теплоемкость

Θ_0 – температура Дебая при $T \rightarrow 0$ К

ω – частота колебаний

ω_{\max} – максимальная частота фононов в модели Дебая

γ – коэффициент Грюнайзена

α_r – коэффициент радиального теплового расширения связок з–ОУНТ

C_{ads} – теплоемкость адсорбата.

C_{ad} – теплоемкость адденды.

C_p – теплоемкость при постоянном давлении

C_v – теплоемкость при постоянном объеме

C_{CD_4} – вклад молекул CD_4 в теплоёмкость раствора C_{60} – CD_4

C_{CH_4} – вклад молекул CH_4 в теплоёмкость раствора C_{60} – CH_4

τ – характеристическое время конверсии

ΔE – разность энергий между минимумами потенциальных ям в которых находятся молекулы C_{60}

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Углеродные наноструктурные системы, в том числе связки нанотрубок и фуллерены, низкоразмерные системы адсорбатов на поверхности связок и растворы внедрения газов в октаэдрические полости фуллерита, на данный момент, являются уникальными объектами фундаментальных исследований в физике низких температур. Имеется значительный интерес к этим объектам также и со стороны прикладной науки, поскольку в разных областях человеческой деятельности: высокоскоростная наноразмерная электроника, конструирование биосенсоров, водородная энергетика и экология, – есть перспективы их дальнейшего применения.

Эффективным методом исследования таких систем является измерение теплоемкости. Изучение теплоемкости позволяет получить информацию о низкоэнергетической части спектра конденсированных упорядоченных, аморфных и стекольных систем, о влиянии температуры на различные степени свободы, о фазовых переходах первого и второго рода, а также о других тепловых эффектах, например, при конфигурационной перестройке частиц или образовании вакансий.

Поскольку тепловые эффекты могут значительно влиять на скорость и стабильность работы устройств, в которых связки нанотрубок и фуллерены используются в качестве составных частей или в качестве компонента композитного материала, важно иметь информацию о теплоемкости таких материалов. Необходимо также принимать во внимание, что допирование углеродных наноматериалов (фуллеритов и нанотрубок) примесями, в том числе газовыми, существенно влияет на их свойства и свойства изделий на их основе. Благодаря своей уникальной структуре связки одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) являются перспективным материалом, позволяющим выполнять разделение газовых смесей и изотопов, в том числе изотопов с близкими массами и газокинетическими диаметрами, таких как H_2 , D_2 , 3He , 4He . Такое разделение может быть реализовано, когда атомы или молекулы

адсорбата расположены в канавках на внешней поверхности связок ОУНТ сформировав 1D цепочки.

Контролируемое внедрение примесей в октаэдрические и тетраэдрические полости C_{60} позволяет менять характер межмолекулярного взаимодействия в кристалле, температуры фазовых переходов и свойства ориентационных стекол. Возможность легирования фуллеритов атомами любого размера (от водорода до урана) и различными химическими соединениями, позволяют рассматривать C_{60} , как один из перспективных материалов для нового поколения приборов и устройств нанoeлектроники. Такие системы нашли применение в качестве катализаторов, молекулярных мембран, и сред для хранения веществ, в том числе водорода и пр. Поэтому исследования природы и характера взаимодействия примесей с матрицей фуллерита, является не только фундаментальной, но и прикладной задачей.

В связи с этим, исследование теплоемкости чистых и допированных газами связок нанотрубок и фуллеренов обуславливает **практическую актуальность** темы данной работы.

В низкотемпературных свойствах новых углеродных наноструктур при низких температурах были обнаружены принципиально новые эффекты, такие как:

- сверхпроводимость фуллерита допированного атомами щелочных металлов;
- баллистический характер проводимости связок углеродных нанотрубок;
- отрицательные значения теплового расширения чистых и допированных углеродных наноструктур в районе гелиевых температур;
- квантовая диффузия атомов гелия в фуллерите;
- туннельное перераспределение изотопов гелия в связках ОУНТ и т.д.

Несмотря на большое количество работ посвященных исследованию этих углеродных наноматериалов, их низкотемпературная теплоемкость изучена не достаточно. В частности, до недавних пор не было надежных экспериментальных данных о теплоемкости связок ОУНТ. Значения

характеристической температуры Дебая для фуллерита в литературных данных отличаются в несколько раз, точность экспериментальной техники не позволяла провести прецизионные измерения и экспериментальное исследование теплоемкости 1D цепочек адсорбатов в канавках связок ОУНТ. Отметим также, что углеродные нанотрубки и фуллерены являются аллотропными модификациями различной размерности, что обуславливает необходимость их комплексного исследования для понимания проявления размерности в их низкотемпературных физических свойствах. Возможность получения обширной информации о динамике низкоразмерных систем, чистых углеродных наноматериалов, а также о влиянии примесей на их теплоемкость в области температур от 2 до 120 К обуславливает **актуальность** темы диссертации с точки зрения **фундаментальной науки**.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Работа выполнена в отделе Тепловых свойств молекулярных кристаллов Физико–технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины. Результаты, на которых основана настоящая диссертация, получены в ходе выполнения ведомственных тематических программ Академии наук Украины, а также в рамках научных проектов:

- тема «Молекулярные твердые тела и наноструктуры при низких температурах» (номер государственной регистрации 0107U000941, срок выполнения 2007 – 2011 гг.);
- тема «Элементарные возбуждения и фазовые состояния простых молекулярных твердых тел и наноструктур» (номер государственной регистрации 0112U002639, срок выполнения 2012 – 2016 гг.);
- комплексный научный проект «Квантовые явления в наносистемах и наноматериалах при низких температурах» в рамках комплексной научной программы НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (номер государственной регистрации 0110U00685, срок выполнения 2010 – 2015 гг.).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы было экспериментальное обнаружение особенностей теплоемкости углеродных нанотрубок и фуллеритов, чистых и допированных газами, которые обусловлены структурой и пониженной размерностью таких наноматериалов, а также туннельным вращением и конверсией молекул примесей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1) экспериментально исследовать теплоемкость чистых связок одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами (з-ОУНТ) с целью определения закономерностей температурной зависимости теплоемкости, обусловленных влиянием размерности и особенностями структуры связок и углеродных нанотрубок.

2) измерить теплоемкость связок нанотрубок (з-ОУНТ) с одномерными цепочками адсорбатов ксенона и азота. Получить информацию о динамике таких цепочек, о процессах образования вакансий и процессах распада одномерных цепочек ксенона, влиянии нецентрального взаимодействия и вращательных степеней свободы на динамику цепочек азота.

3) исследовать теплоемкость чистого фуллерита C_{60} и проанализировать вклады внутримолекулярных, трансляционных и ориентационных колебаний, а также процессов ориентационного разупорядочения в теплоемкость C_{60} .

4) исследовать теплоемкость фуллерита C_{60} допированного молекулами метана с целью получения информации о динамике ансамбля матрично-изолированных молекул метана в октаэдрических полостях решетки фуллерита C_{60} и обнаружения квантовых изотопических эффектов в теплоемкости молекул метана и дейтерометана.

Объектом исследования была низкотемпературная теплоёмкость связок одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами и фуллерита C_{60} , чистых и допированных газовыми примесями (ксеноном, азотом, метаном).

Предметом исследования были квантовые и размерные эффекты в теплоемкости и низкотемпературной динамике углеродных наносистем, чистых и допированных газами.

Методы исследования. Основным экспериментальным методом исследования теплоемкости углеродных наноматериалов и низкоразмерных адсорбированных систем в диссертационной работе была прецизионная низкотемпературная адиабатическая калориметрия. Использовался адиабатический калориметр, который был специально разработан для такого рода задач и позволяет:

а) проводить прецизионные низкотемпературные калориметрические измерения твердотельных образцов малой массы (<1 г) в интервале температур 1 – 300 К;

б) монтаж образца в течение короткого времени, что крайне важно при исследовании теплоемкости углеродных наноматериалов обладающих высокой адсорбционной способностью;

в) насыщение образцов газами непосредственно в калориметре – вставке;

г) охлаждение калориметрической ячейки без использования теплообменного гелия.

Для создания образца связок з–ОУНТ была использована методика изготовления образцов из ориентированных под давлением 1,1 ГПа связок одностенных углеродных нанотрубок. Расчет концентраций примесей, необходимых для формирования 1D цепочек адсорбатов в канавках на внешней поверхности связок з–ОУНТ, был выполнен в рамках геометрического подхода методом компьютерного моделирования. Концентрация примеси метана и дейтерометана в растворах внедрения фуллерита определялась методами термического гравиметрического анализа (ТГА) (до измерений теплоемкости) и термопрограммируемой десорбции (после измерений).

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые показано, что температурная зависимость теплоемкости связок одностенных углеродных нанотрубок в интервале температур от 5 до 105 К изменяется от квадратичной, характерной для квазидвухмерных систем, к линейной, характерной для квазиодномерных систем. Установлено, что в низкоэнергетической области спектра плотность состояний фононов связок нанотрубок линейно зависит от энергии.
2. Впервые экспериментально определена низкотемпературная теплоемкость одномерных цепочек адсорбатов ксенона и азота в канавках связок одностенных углеродных нанотрубок. Для таких цепочек определены частоты продольных мод фононов на краю зоны Бриллюэна. Показано, что для одномерных цепочек молекул азота вклад в теплоемкость их ориентационных колебаний становится существенным выше 15 К.
3. Впервые экспериментально обнаружен вклад одиночных тепловых вакансий в теплоемкость одномерных цепочек ксенона в канавках связок нанотрубок. В рамках модели одиночных тепловых вакансий описано резкое увеличение теплоемкости цепочек ксенона выше 28 К. Определены энтальпия и энтропию их образования, а также температурная зависимость концентрации вакансий.
4. Определены вклады внутримолекулярных колебаний и коллективных колебаний решетки в теплоемкость фуллерита C_{60} при низких температурах. Впервые показано, что температурные зависимости теплоемкости и коэффициента теплового расширения фуллерита C_{60} пропорциональны в интервале температур от 5 до 63 К. Установлено, что в интервале температур от 1,2 до 40 К теплоемкость решетки C_{60} описывается суммой вкладов: туннельных вращательных уровней, трансляционных и ориентационных колебаний, для которых определены значения температур Дебая и Эйнштейна.
5. Впервые обнаружены изотопические эффекты в теплоемкости растворов внедрения молекул метана и дейтерометана в фуллерите C_{60} . Установлено,

что в интервале температур от 14 до 35 К теплоемкость дейтерометана существенно выше, чем теплоемкость метана, что обусловлено различиями частот трансляционных и ориентационных колебаний этих молекул. Ниже 8 К изотопический эффект определяется туннельным вращением молекул и обусловлен различиями скоростей конверсии и вращательных спектров спин–ядерных модификаций молекул метана и дейтерометана.

6. Впервые определено характеристическое время конверсии молекул метана матрично–изолированных в октаэдрических полостях решетки фуллерита C_{60} . Показано, что особенности температурных зависимостей характеристических времен конверсии молекул метана и дейтерометана качественно согласуются с теорией конверсии многоатомных молекул.

Практическое значение полученных результатов. Практическое значение полученных результатов заключается в получении новых фундаментальных знаний о тепловых явлениях в сложных наноструктурных системах, физические свойства которых сильно зависят от размерности системы, количества и концентрации примеси, хиральности и числа трубок в связках ОУНТ и других факторов. Изучение низкотемпературной динамика наноматериалов и низкоразмерных конденсированных систем является одним из приоритетных направлений современной физики. Именно в условиях низких температур наиболее ярко проявляются эффекты, связанные с их фундаментальными характеристиками, понимание природы которых позволит предвидеть поведение физических свойств исследуемых объектов в широком интервале температур.

Основные результаты диссертации стимулируют дальнейшее развитие физики конденсированного состояния при низких температурах: физики низкоразмерных систем, изучение динамики атомарных и молекулярных примесей в углеродных наносистемах, квантовых явлениях в наноструктурах. Полученные результаты имеют ценность также и для прикладных инженерных задач. Низкотемпературные данные зависимости теплофизических свойств углеродных наноматериалов важны при конструировании и разработке новых

приборов, которые функционируют в широком интервале температур, в том числе в условиях космоса. Экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы для прогнозирования тепловых свойств новых наноструктурных материалов, в частности, растворов внедрения атомарных и молекулярных примесей в октаэдрических полостях фуллерита.

Данные о низкотемпературной динамике колебаний в 1D цепочек адсорбата позволили провести проверку ряда теорий об термодинамических свойствах атомарных линейных решеток, в частности работы Лебфрида и соавт., Шибера, Костова и соавт., а также стимулировали разработку новых теорий теплоемкости систем пониженной размерности (работы Манжелий и соавт., Чишко и соавт.). Полученные в работе экспериментальные результаты об аномальном влиянии примесей на температурную зависимость теплоемкости связок ОУНТ и фуллерита C_{60} является принципиально новым результатом, важным для понимания природы тепловых явлений в углеродных наноматериалах при низких температурах. Установленная в работе зависимость теплоемкости 1D цепочек адсорбата и определенные значения энтальпии, энтропии и концентрации одиночных тепловых вакансий в 1D цепочках являются важными результатами необходимыми для понимания процессов разрушения 1D цепочек. Это может в дальнейшем быть использовано при разработке приборов для разделения газовых смесей и изотопов. Данные, полученные в работе, позволяют глубже исследовать динамику колебаний и вращательного движения в сложных молекулярных соединениях и способствуют дальнейшему пониманию природы низкоэнергетического спектра рассмотренных систем.

Для выполнения исследований углеродных наноматериалов и 1D цепочек было модернизировано уникальное научное оборудование для измерения низкотемпературной теплоемкости и созданы новые экспериментальные методики получения 1D цепочек, что расширяет экспериментальные возможности для дальнейших исследований.

Личный вклад диссертанта. Все научные статьи, в которых представлены основные результаты диссертационной работы, выполнены в соавторстве. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах научного исследования, которые включают постановку задачи, подготовку и проведение экспериментов, анализ полученных экспериментальных данных, формулирование выводов и написание статей. Соискатель лично проводил измерения теплоемкости связок одностенных углеродных нанотрубок и проанализировал влияние размерности системы и хиральности нанотрубок на теплоемкость связок з-ОУНТ. Диссертантом самостоятельно получены экспериментальные данные теплоемкости 1D цепочек ксенона и азота и выполнено обработку, и анализ экспериментальных данных, а именно: выполнены расчеты количества Хе и N₂, необходимых для формирования 1D цепочек, установлено, что экспериментальное значение температуры роста теплоемкости 1D цепочек Хе и рассчитанное значение температуры начала фрагментации цепочек вследствие образования вакансий – близки. Соискатель лично выполнил расчеты и анализ вкладов внутримолекулярных, трансляционных колебаний, либраций молекул C₆₀ и туннельного вращения матрично-изолированных молекул СН₄. Диссертант принимал непосредственное участие в обсуждении и реализации идеи усовершенствования установки адиабатического калориметра, которая была выполнена перед исследованиями 1D цепочек адсорбатов. Полученные результаты докладывались автором на международных конференциях, школах молодых ученых и семинарах. Таким образом, личный вклад автора является **определяющим**.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались на перечисленных ниже международных и отечественных научных конференциях:

- 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, September 2 – 8, 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, 25 August – 1 September 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, 31 August – 7 September 2014);
 - International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO – 2014, Lviv, Ukraine, August 27 – 30, 2014);
 - 3rd International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” (NANO – 2014, Yaremche, Ukraine, August 23 - 26, 2014).

Публикации. Результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 21 научном труде, из них 6 статей в ведущих научных журналах [1–6], 2 статьи [7,8] и 13 тезисов в сборниках трудов международных научных конференций [9–21].

РАЗДЕЛ 1

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ (ОБЗОР)

1.1. Структура и физические свойства нанотрубок

1.1.1. Общие сведения о нанотрубках

Углерод (химический символ — С) — химический элемент 4-ой группы главной подгруппы 2-го периода периодической системы Менделеева, с атомным номером 6 и атомной массой — 12,01115 г/моль. Для атомов углерода возможны различные варианты гибридизации 2s и 2p электронных орбиталей (sp , sp^2 и sp^3), и формирование, из атомов, аллотропных модификации различной размерности, таких как 3D (алмаз, графит) 2D графен, 1D нанотрубки и 0D фуллерены [22].

Графит состоит из углеродных плоскостей, в которых каждый атом углерода связан ковалентной связью с тремя другими атомами углерода в плоскости. Ковалентные σ -связи между атомами углерода в графите характеризуются sp^2 -гибридизацией, а π -связи характеризуются sp -гибридизацией [23]. Связь между плоскостями обусловлена слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются наличием гибридных орбиталей, промежуточных между sp^2 и sp^3 , причем у каждого фуллерена своя, строго определенная доля sp^3 -связей. Доля sp^2 -связей в УНТ больше чем в фуллеренах. Углеродные нанотрубки в этом отношении ближе к графиту [23]. В отличие от фуллеренов, представляющих собой молекулярную форму углерода, углеродные нанотрубки (УНТ) сочетают свойства твердого тела и молекулы и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества [23]. УНТ отличаются геометрическими размерами, каждая нанотрубка содержит свое число атомов углерода [23].

Несмотря на то, что история нитевидных микро- и наноразмерных частиц углерода насчитывает больше чем сто лет [24], углеродные нанотрубки были открыты сравнительно недавно японским исследователем Сумио Иджима в 1991 году [25]. Иджима обнаружил многостенные углеродные нанотрубки

(МУНТ) в продуктах дугового синтеза фуллеренов. Эти нанотрубки состояли из 2 и более вложенных друг в друга коаксиальных цилиндрических трубок с внешним диаметром 4–30 нм и длиной до 1 мкм. Снимок структуры УНТ, полученный с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), показан на рис. 1.1. Следует отметить, что примерно в это же время Чернозатонский и соавторы [26] открыли нановолоконную углеродную структуру, состоящую из связок нанотрубок, имеющих, однако, намного меньшее отношение длины к диаметру и напоминавших скорее продолговатые фуллерены.

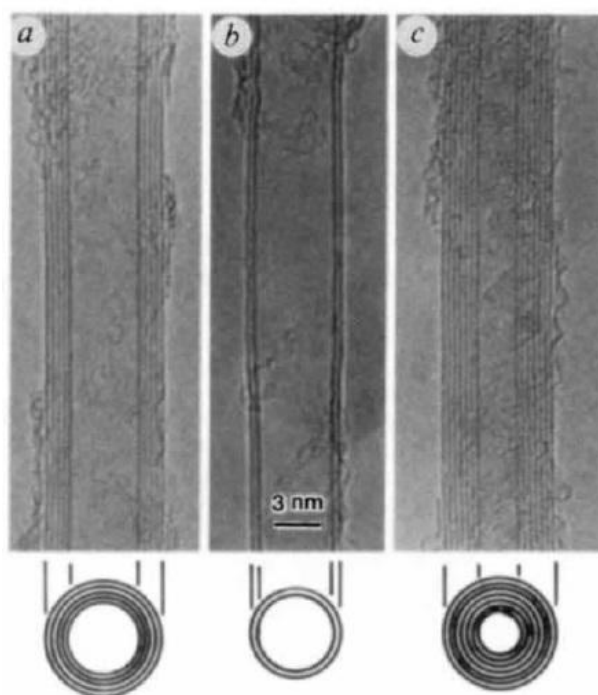


Рис.1.1 ПЭМ снимок двухслойных ДУНТ (b) и многослойных углеродных нанотрубок МУНТ (a и c) обнаруженных Сумио Иджима в 1991 [25].

Двухслойные нанотрубки (ДУНТ), состоящие из двух concentрических цилиндрических слоев с сильной ковалентной связью между атомами углерода внутри каждого слоя и слабым Ван–дер–Ваальсовским взаимодействием между слоями, являются переходной формой между многослойными (МУНТ) и одностенными (ОУНТ). После открытия в 1993 году одностенных углеродных нанотрубок ОУНТ начался настоящий бум их исследований [27]. ОУНТ представляют собой протяжённые цилиндрические структуры. Диаметр ОУНТ

варьируется от 0,4 до 10 нм, но в основном, при получении различными методами (методом дугового разряда (ДР), лазерного испарения (ЛИ), химического осаждения из газовой фазы (CVD) средний диаметр синтезированных нанотрубок не превышает 2 нм [24, 28]. ОУНТ имеют отношение длины к диаметру 10^3-10^5 , в результате чего их можно рассматривать как квазиодномерные 1D структуры [24].

Одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) может быть представлена как свернутая в цилиндр графеновая плоскость с бесшовным соединением, поверхность которой состоит из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода [8]. Целые числа n и m определяют координаты шестиугольника, который, в результате сворачивания плоскости, совпадет с шестиугольником, находящимся в начале координат и обозначают хиральность нанотрубок (n,m) . Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяют конфигурацию «кресло» (n,n) и конфигурацию «зигзаг» $(n,0)$. При любых других значениях m и n ОУНТ называют «хиральной». Компьютерная модель одностенных углеродных нанотрубок представлена на рисунке 1.2.

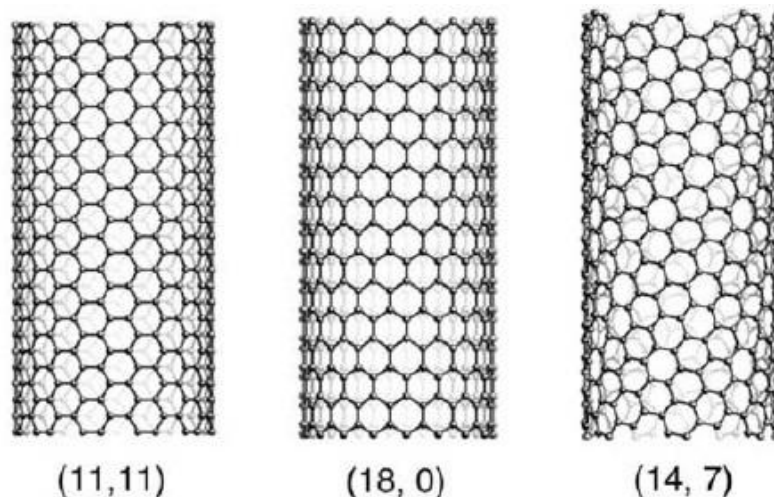


Рис. 1.2 Компьютерная модель одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ): $(11,11)$ – тип «кресло», $(18,0)$ – тип «зигзаг», $(14,7)$ – «хиральная» трубка [28]. Числа в скобках – индексы хиральности.

Одностенные и многостенные нанотрубки, как правило, закрыты на концах. Вершины нанотрубок могут иметь сферическую, коническую или более сложную форму [23]. В процессе получения одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами (з-ОУНТ) образуются трехмерные анизотропные тела – связки з-ОУНТ. ОУНТ в связках удерживаются Ван – дер – Ваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку [30]. В связке могут быть десятки и даже сотни нанотрубок. На рис. 1.3 показан ПЭМ снимок образца связок ОУНТ, полученных методом лазерного испарения с использованием Ni/Co катализатора при температуре 1150°C [31]. Двустенные нанотрубки (ДУНТ) преимущественно образуют связки, но также могут наблюдаться и одиночные ДУНТ [32]. Многостенные нанотрубки с числом стенок более 2-х, как правило, жгутов не образуют [33].

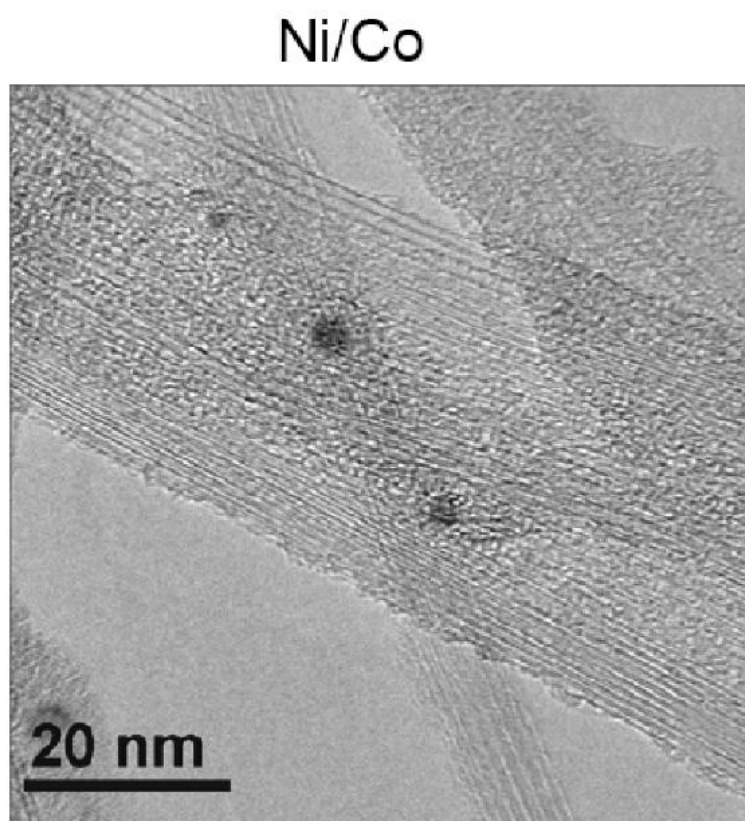


Рис. 1.3 ПЭМ снимок образца связок ОУНТ, полученных методом лазерного испарения с использованием Ni/Co катализатора при температуре 1150°C [31].

1.1.2. Теплоемкость связок одностенных углеродных нанотрубок (з-ОУНТ) очищенных от газовых примесей

Одностенные углеродные нанотрубки являются удобными объектами для исследования динамики фононов в низкоразмерных системах. Для графита, графена и углеродных нанотрубок, электронный вклад в теплоемкость пренебрежимо мал [29]. Согласно квантовой теории фононный вклад C_{ph} в теплоемкость ОУНТ определяется следующим уравнением [34]:

$$C_{ph} = \int_0^{\omega_{max}} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \rho(\omega) d\omega}{\left(e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} - 1 \right)^2}, \quad (1.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $\rho(\omega)$ – плотность состояний фононов, \hbar – постоянная Планка; T – температура; ω – частота колебаний [34]. При достаточно низких температурах размеры и форма тела могут играть существенную роль в его тепловых свойствах [35–39] в силу проявляющейся при этом дискретности уровней энергии колебаний [35].

В приближении модели Дебая $\hbar\omega_{max} = k_B\Theta_0$, где Θ_0 – предельная при $T \rightarrow 0$ К температура Дебая. При температурах значительно меньше, чем температура Дебая ($T \ll \Theta_0$), верхний предел в уравнении (1), может быть взят как бесконечность, а в $\rho(\omega)$ доминирующий вклад вносят акустические фононные моды с линейным законом дисперсии $\omega \propto k$, где k – волновой вектор. При рассмотрении акустической моды, которая удовлетворяет условиям дисперсионного соотношения $\omega \propto k^\psi$, из уравнения (1) следует, что

$$C_{ph} \sim T^{(d/\psi)}, (T \ll \Theta_0), \dots\dots\dots (1.2)$$

Таким образом, низкотемпературная удельная теплоемкость содержит информацию о размерности системы (d) и о показателе степени η в дисперсионном соотношении. В случае мод с линейной дисперсией ($\psi=1$), для трехмерных систем наблюдается кубическая температурная зависимость $C_{ph} \sim T^3$, а для 1D систем – линейная зависимость ($C_{ph} \sim T$) [34]. Способ приближенного

расчета теплоемкости сильно анизотропных кристаллов слоистой структуры и структуры в виде цепей, в которых силы взаимодействия между слоями или цепями на несколько порядков меньше, чем в плоскости слоев или вдоль цепей, был предложен в работах [40–44]. Для большинства твердых тел можно исходить из предположения, что кристалл обладает единственной характеристической частотой ω_{max} и единственной характеристической температурой Дебая $\Theta_0 = \hbar\omega_{max}/k_B$. [40]. В сильно анизотропных кристаллах спектр колебаний может содержать больше одной характерной частоты, поэтому при исследовании теплоемкости таких кристаллов наблюдаются температурные интервалы со специфическими зависимостями, поскольку область частот $\omega \ll \omega_{max}$ разбивается на несколько интервалов, в которых функция распределения частот имеет различный вид [40].

Согласно физической интерпретации тепловых свойств цепных и слоистых структур при низких температурах, данной в работах И. М. Лифшица [41–43], волны “изгиба” с законом дисперсии $\omega \sim k^2$, распространяющиеся в тонких пленках и кристаллических структурах, состоящих из слабо взаимодействующих параллельных линейных цепочек, приводят к специфическим температурным зависимостям теплоемкости в той области температур, в которой взаимодействие между слоями несущественно. При очень низких частотах ($\omega \ll \omega_{max}$), при которых еще проявляется влияние слабых сил взаимодействия между слоями (цепями) и при которых длины волн велики по сравнению с расстояниями между структурными элементами решетки, плотность спектрального распределения пропорциональна ω^2 , вследствие чего при очень низких температурах для кристаллов слоистой и цепной структуры выполняется закон Дебая $C \sim T^3$. Однако при более высоких температурах влияние взаимодействия между слоями или цепями ослабевает [45]. Таким образом, для слоистых кристаллов происходит изменение температурной зависимости от $C \sim T^3$ при предельно низких температурах к $C \sim T^2$ в области температур $\eta\theta_1 \ll T \ll \theta_1$ (где $\eta = \omega_1/\omega_{max} \ll 1$, а ω_1 – характерная частота связанная со слабым взаимодействием между

соседними слоями в полимерах, θ_l – характеристическая температура смены характера зависимости теплоемкости от $C \sim T^3$ к $C \sim T^2$ для полимеров), и далее достигает постоянного классического значения $3R$ [40].

К настоящему моменту микроскопическая теория теплоемкости для трехмерных анизотропных тел – связок ОУНТ не создана. Можно ожидать, что при низких температурах зависимость фононной части теплоемкости связок ОУНТ от температуры будет близкой к $C \sim T^3$. С повышением температуры, по мере заселения более высоколежащих уровней энергии, характер поведения фононной теплоемкости связок нанотрубок, по видимому, может меняться от квази–трехмерного к квази–двумерному и квази–одномерному.

Качественные результаты о температурных зависимостях теплоемкости связок з–ОУНТ от хиральности, диаметра и количества нанотрубок в связках получены в теоретических работах [47–56]. Согласно теоретическим расчетам выполненным Бенедиктом, в изолированных ОУНТ при низких температурах, когда заморожены все степени свободы отвечающие азимутальным колебаниям атомов углерода, теплоемкость линейно зависит от температуры ($C(T) \sim T$) [47]. В теоретических расчетах [47, 50, 51, 53] показано, что теплоемкость ансамблей одностенных углеродных нанотрубок ниже 10 К зависит от диаметра и хиральности нанотрубок. В работе [52] был проведен теоретический расчет зависимости теплоемкости связок нанотрубок от количества трубок в связке, который показал слабое влияние указанного параметра выше 10 К. Ниже 10 К увеличиваются отличия между температурными зависимостями теплоемкости обусловленные тем, что в разных связках разное количество трубок. Количество трубок в связке варьировалось от 1 до 7.

Низкотемпературные экспериментальные исследования теплоемкости связок з–ОУНТ были выполнены в работах [46,57–60]. Результаты работ [46,57–60] систематически отличаются в несколько раз при гелиевых температурах и на 30–50% в интервале температур 20–120 К. Такие отличия обусловлены экспериментальными погрешностями и тем, что в разных экспериментах использовались образцы, полученные различными способами.

В зависимости от способа получения образцы отличаются содержанием связок (от 70 до 90 вес. %), количеством примесей других аллотропных форм углерода и катализаторов, количеством нанотрубок в связках, а также распределениями нанотрубок по диаметрам и хиральности. Влияния указанных параметров, по-видимому, должны приводить к значительным расхождениям в низкотемпературных значениях теплоемкости образцов отличающихся способом и условиями приготовления. Кроме того, вопрос о надежности полученных экспериментальных данных в работах [46, 57–60] остается не до конца ясным, поскольку в данных экспериментах при охлаждении образцов з-ОУНТ использовали теплообменный гелий. Как было отмечено в работах [58,59] наличие даже незначительного количества газовых примесей может существенно влиять на результаты эксперимента в районе гелиевых температур.

Таким образом, на момент выбора темы диссертационной работы оставались не решенными ряд вопросов, в частности, получение прецизионных данных о теплоемкости связок з-ОУНТ при низких температурах, исследование влияния структуры связок з-ОУНТ на динамику фононов. Необходимо отметить, что анализ полученных нами данных о теплоемкости 1D цепочек адсорбатов в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ не возможно было бы осуществить без получения прецизионных значений теплоемкости связок з-ОУНТ. Результаты исследования теплоемкости связок з-ОУНТ представлены в разделе 3.

1.1.3. Теплоемкость низкоразмерных систем адсорбатов в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ

Физические свойства (адсорбционные, термические и структурные) газовых примесей, адсорбированных связками ОУНТ, были исследованы экспериментально и теоретически, в том числе в работах [61–84]. Изотермы адсорбции азота связками ОУНТ исследованы в работах [71, 85–87]. Изотермы адсорбции ксенона связками ОУНТ исследованы в работах [62–66, 70, 79, 60]. В з-ОУНТ связках возможными местами адсорбции газовых примесей

являются (см. рис. 1.4): межтрубные каналы (IC), канавки (G) и внешняя поверхность связок (OS). Указанные места адсорбции отличаются как геометрическими размерами, так и энергиями связи [68,85,87].

Уникальная структура связок одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами з-ОУНТ позволяет получать низкоразмерные (квази-1D, 2D) системы, образованные адсорбатами. При малых количествах адсорбата могут образовываться одномерные (1D) цепочки атомов (молекул) в IC и G местах связок з-ОУНТ. При одном или нескольких слоях адсорбированных атомов (молекул) на внешней поверхности связок з-ОУНТ образуются квази-двумерные (2D) или квази-трехмерные (3D) системы. Физические свойства 1D, 2D и 3D систем отличаются при низких температурах [47, 58, 88–92].

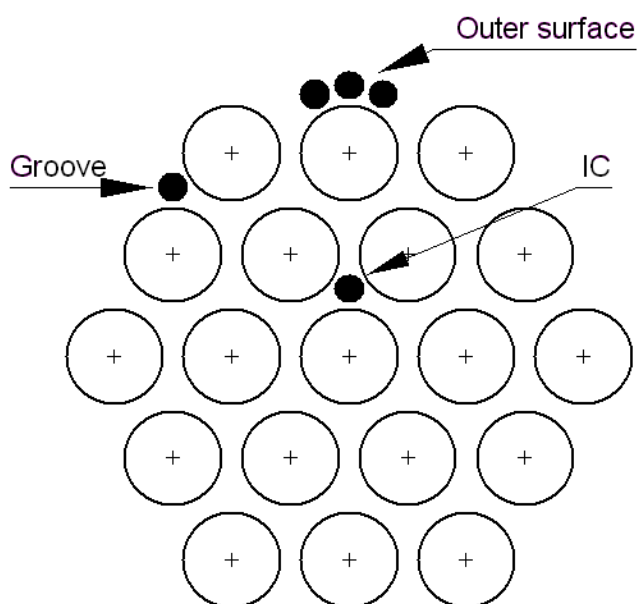


Рис. 1.4 Схематическое изображение возможных мест адсорбции газовых примесей в связке з-ОУНТ [62]: IC – межтрубные каналы, G – канавки на внешней поверхности, OS – внешняя поверхность связок.

Структуры адсорбата ^4He в канавках и на внешней поверхности связок з-ОУНТ были измерены методом дифракции нейтронов в работе [91]. Установлено, что при малых концентрациях адсорбата атомы ^4He формируют в

канавках G одномерные (1D) упорядоченные (с дальним трансляционным порядком) цепочки. При увеличении концентрации адсорбированного гелия формируется квази-двумерный (2D) монослой, который покрывает всю поверхность связки з-ОУНТ [91]. Низкотемпературная термодинамика гелия, адсорбированного в канавках G на поверхности связок углеродных нанотрубок, теоретически изучена в работах [72, 73] в рамках модели решеточного газа. Рассчитанные Анцыгиной и др. [74, 75] изотермы адсорбции и изостерическая теплота ^4He , адсорбированного связками з-ОУНТ, согласуются с экспериментальными данными.

Несмотря на то, что теоретическим и экспериментальным исследованиям физической адсорбции газов связками з-ОУНТ и динамики адсорбатов посвящено много работ, экспериментально низкотемпературные тепловые свойства связок з-ОУНТ с адсорбированными газами еще малоизучены. Большая часть результатов посвящена низкотемпературным исследованиям зависимости коэффициента радиального теплового расширения α_r связок з-ОУНТ насыщенных газами (^3He , ^4He , H_2 , N_2 , O_2 , Xe) [76, 83, 84, 93–96] от температуры. Установлено, что насыщение связок з-ОУНТ H_2 , N_2 , O_2 , Xe [76, 83, 84, 93] привело к резкому увеличению α_r при низких температурах и возникновению максимумов на кривых $\alpha_r(T)$ с повышением температуры. Высказано предположение, что максимумы на зависимостях $\alpha_r(T)$ обусловлены пространственным перераспределением частиц адсорбата на поверхности связок з-ОУНТ. Насыщение связок нанотрубок примесями изотопов гелия (^4He [94] и ^3He [95]) приводит к появлению в области гелиевых температур гигантского эффекта: большого по абсолютной величине $|\alpha_r(T)|$ отрицательного теплового расширения. Эффект, по мнению авторов [94, 95], обусловлен туннельным движением атомов гелия в процессах их пространственного перераспределения. Обнаруженный огромный изотопический эффект, объясняется более высокой вероятностью туннелирования атомов ^3He , имеющих меньшую, по сравнению с ^4He , массу.

Теплоемкость газа гелия–4 низкой плотности, адсорбированного в межтрубные каналы связок з–ОУНТ, рассмотрена теоретически в работах [63, 89, 97]. Теплоемкость связок нанотрубок с большими количествами адсорбированного гелия экспериментально исследована в области температур ниже 6 К в работах [77, 78]. В работе [78] наблюдали квази–двумерное поведение теплоемкости адсорбированного гелия ($C_{ads} \sim T^2$) на образце связок з–ОУНТ, полученном методом лазерного испарения, и квазиодномерное поведение $C_{ads} \sim T$ на образце, который был получен методом дугового разряда.

Теплоемкость связок з–ОУНТ с адсорбированными атомами Ne и Xe теоретически исследована в работе [69] методом Монте–Карло, полагая, что адсорбат находится в динамическом равновесии с газовой фазой. Согласно выполненным в работе [69] расчетам, как для Ne так и для Xe, при повышении температуры переход частиц адсорбата на связке з–ОУНТ из позиций с большей энергией связи в позиции с меньшей энергией связи может приводить к появлению особенности в температурной зависимости теплоемкости. Фононная теплоемкость 1D цепочек атомов инертных газов Xe, Kr, Ar, Ne и молекул CH_4 , адсорбированных в канавках G на внешней поверхности связок з–ОУНТ, была рассчитана в работах [98, 99]. В работах [98, 99] была предложена модель, согласно которой атомы адсорбата сформировали бесконечные одномерные цепочки в канавках связок з–ОУНТ. Предполагалось, что вдоль канавки рельеф потенциального поля является гладким, а взаимодействие между атомами расположенными в соседних канавках пренебрежимо мало. Авторами [99] была также рассчитана фононная теплоемкость при постоянном объеме трех цепочек, образованных молекулами CH_4 адсорбированными в канавках G .

В работе [100] была измерена теплоемкость адсорбатов Ne (17 концентраций Ne). Концентрации варьировались от 0.015 до 1.14 монослоя на внешней поверхности связок ОУНТ. Температурные зависимости теплоемкости измерены в интервале 1.8 К – 19 К. Для концентрации 0.039 монослоя было проведено сравнение теплоемкости адсорбата с расчетом

теплоемкости 1D системы [99] и выполнена оценка температуры Дебая. В интервале температур 2 – 4 К экспериментальные значения удельной теплоемкости Ne по порядку величины близки к теоретическому расчету теплоемкости 1D цепочек неона [99]. Выше 4 К расхождение между экспериментальной и теоретической кривыми увеличивается. Между полученным в эксперименте значением температуры Дебая ($\Theta_0 = 58$ К) и рассчитанным в теории ($\Theta_0 = 78$ К) [99] наблюдается заметное расхождение. Указанное расхождение могло быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, в работе [100] точность эксперимента не позволяла получить достаточно надежные данные. При низких температурах теплоемкость адсорбата неона была всего на 10% больше, чем теплоемкость калориметра с образцом связок ОУНТ, при этом случайная погрешность в измерениях составляла 20 %. Во-вторых, атомы неона, так же как и гелия, кроме канавок G, по-видимому, могут адсорбироваться в межтрубные каналы IC [68].

В выполненных ранее теоретических и экспериментальных работах [61-99] было установлено, что разные места адсорбции (межтрубные каналы IC, канавки G на внешней поверхности и внешняя поверхность OS) в связках 3-ОУНТ отличаются величинами энергий связи. Это сильно усложняет расчет, а также анализ экспериментальных данных о теплоемкости адсорбата в случаях средних (частичное заполнение монослоя) и больших (монослой и частичное заполнение 2-го слоя на внешней поверхности связок) заполнений. В теоретических работах [72–75, 88–92, 97–99] предложены модели описывающие теплоемкость адсорбата, как газ, жидкость, квази – 1D кристаллы, и 3-х цепочечные структуры.

Модельными системами для калориметрических исследований влияния адсорбированных примесей на теплоемкость связок 3-ОУНТ являются 1D цепочки классических инертных газов и простых молекул (в частности, азота, метана) в канавках на внешней поверхности связок 3-ОУНТ. В настоящей работе в разделе 4 описаны калориметрические исследования 1D цепочек

ксенона и азота в канавках связок з-ОУНТ, выполненные с целью получения информации о динамике фононов и о вкладе процессов распада 1D цепочек ксенона, а также о вкладе вращательных степеней свободы азота в теплоемкость.

1.2. Структура и физические свойства фуллерита

1.2.1. Общие сведения о фуллерите

Общая формула молекул фуллеренов C_n , где n – количество атомов углерода. В фуллеренах может быть 20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, 74, 97, 84, 164, 192, 216 и т.д. атомов. Молекула фуллерена C_{60} имеет форму усечённого икосаэдра, поверхность которого состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Атомы углерода в молекуле фуллерена связаны σ - и π -связями. Средний диаметр молекулы C_{60} – 7,14 Å. Молекула C_{60} характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью, что делает ее самой интересной с точки зрения дальнейших исследований.

Молекулы C_{60} образуют молекулярный кристалл – фуллерит. Согласно данным рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре, фуллерит имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку симметрии $Fm\bar{3}m$, с параметром решетки 14,161 Å [101]. Молекулы удерживаются в кристалле силами Ван-дер-Ваальса. При этом молекулы C_{60} в узлах кристаллической решетки вращаются почти свободно. При температуре $T_c \approx 260$ К происходит фазовый переход первого рода, при котором происходит изменение ГЦК структуры кристалла C_{60} на простую кубическую с параметром решётки 1.411 нм [102, 103]. В ПК-фазе на элементарную ячейку приходится 4 молекулы: при этом центры тяжести молекул остаются в узлах ГЦК – решетки, но молекулы уже не являются эквивалентными, а разбиваются на четыре подрешетки с различными ориентациями осей третьего порядка вдоль четырех пространственных диагоналей куба (направления $\langle 111 \rangle$). Ориентационное упорядочение в кристалле неполное, так как при повороте молекул вокруг осей

$\langle 111 \rangle$ они могут находиться в шести потенциальных ямах с глобальными минимумами в пентагонной (р) и локальными минимумами в гексагонной (h) конфигурациях. В р- конфигурации одна из осей пятого порядка молекулы направлена к середине одной из двойных связей соседней молекулы. В h-конфигурации ось третьего порядка молекулы направлена к центру двойной связи соседней молекулы [103]. Барьер между потенциальными ямами составляет около 2900 К, а разность энергий между минимумами потенциальных ям в р- и h-конфигурациях $\Delta E \approx 120$ К. Часть времени молекулы находятся в потенциальных ямах и совершают ориентационные колебания (либрации), часть времени молекулы вращаются, совершая скачки из ямы в яму. Параметры потенциалов в р- и h- конфигурациях, а также концентрации молекул в р-конфигурации (n_p) и h-конфигурации (n_h) зависят от температуры. Сразу после фазового перехода $n_p \approx 63\%$ [104]. С понижением температуры n_p увеличивается, а частота перескоков уменьшается. При температурах $T_g = (80 - 90$ К) происходит замораживание реориентационного движения молекул, и фуллерит переходит в состояние ориентационного стекла с $n_p = 83\%$ [104]. Замораживание реориентационного движения молекул обусловлено тем, что температура становится слишком низкой для преодоления молекулами потенциального барьера между р- и h- конфигурациями [103, 104]. Наличие большого барьера между разными конфигурациями молекул приводит к гистерезису и влиянию предыстории на физические свойства фуллерита C_{60} в области фазовых переходов.

На каждую молекулу C_{60} в фуллерите приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические полости. Размер октаэдрических полостей (средний диаметр $4,14 \text{ \AA}$ [105]) достаточно большой для проникновения в них большинства атомарных и молекулярных газовых примесей, в отличие от тетраэдрических (средний диаметр $2,18 \text{ \AA}$ [105]). Схематические изображения молекулы C_{60} и структуры фуллерита C_{60} представлены на рисунке 5.

С момента открытия молекулы фуллерена C_{60} [106] проведены довольно подробные низкотемпературные исследования физических свойств фуллерита

C_{60} различными методами: неупругим рассеянием нейтронов [104, 107], инфракрасной и рамановской [108, 109] спектроскопией, рентгеновской [102, 107, 110], нейтронной [103], и электронной дифракцией [111, 112], ЯМР [113], дилатометрией [114–117] и калориметрией [118–127].

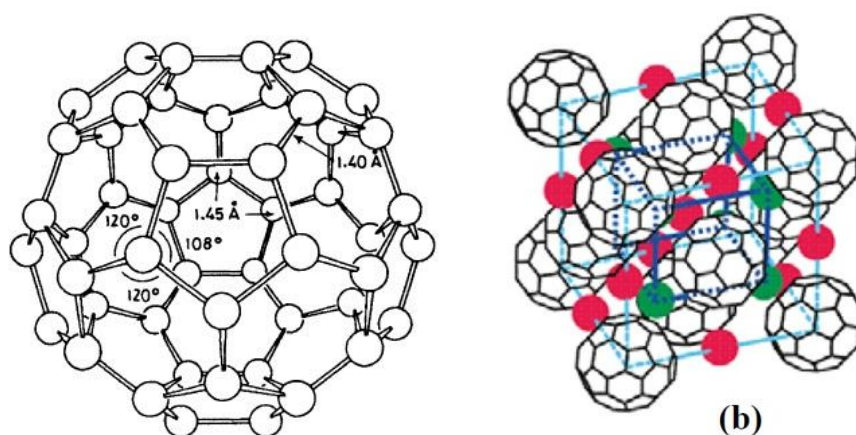


Рис. 1.5 а) Схематическое изображение молекулы C_{60} . Молекула C_{60} имеет форму усечённого икосаэдра, поверхность которого состоит из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Каждый атом углерода имеет две связи длиной 1,45 А и одну связь с длиной 1,4 А. [105]. б) Схематическое представление ГЦК структуры фуллерита C_{60} . На каждую молекулу C_{60} в фуллерите приходится одна октаэдрическая (положение показано зелеными кружками) и две тетраэдрические (показаны красными кружками) полости.

1.2.2 Теплоемкость чистого и допированного газовыми примесями фуллерита C_{60} .

Теплоемкость при постоянном давлении $C_p(T)$ фуллерита C_{60} была исследована адиабатическим методом в работах: [118, 119] (в области температур 11 – 300 К); [120] (13 – 300 К); [121] (5 – 340 К); [122] (6 – 350 К); [123] (1,2 – 30 К) и методом тепловой релаксации в работах: [124, 125] (1,4 – 20 К); [126] (4 – 300 К); [127] (0,2 – 190 К). В интервале от 4 до 160 К расхождения между результатами работ [118–125] не превышают 25%, тогда как данные работы [126] больше данных [118–125] на 50 – 100%. В эксперименте

Олсона и др. [127] величина и характер $C_p(T)$ сильно отличаются от результатов [118 – 125]. Систематические расхождения между кривыми $C_p(T)$ и температурами T_c , полученными на адиабатических калориметрах [118 – 123] обусловлены различиями степени чистоты [118, 119, 128] и совершенства [122] образцов.

В работах Атаке и соавт. [118, 119] образец C_{60} содержал около 8% графита. Вес образца $\approx 0,88$ г был значительно ниже, чем калориметрического сосуда (35 г). В результате, вклад образца в общую теплоемкость был довольно мал и составлял всего 8% при $T = 20$ К. В работах Беермана и соавт. [124, 125] масса и чистота образца C_{60} не указаны. В работе Матцуо [120] исходный порошок C_{60} , согласно оценкам, сделанным из данных ЯМР измерений, содержал некоторое количество фуллерита C_{70} (менее 15%). После очистки порошок C_{60} находился 40 ч. в динамическом вакууме при температуре 440 К. Наблюдаемая температура T_c была 257.6 К [120]. По имеющимся у авторов работы [121] данным, содержание C_{60} в образце было 99.98 вес.%. Образец был приготовлен в Нижнем Новгороде в Институте металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН. Наблюдаемая температура T_c была 260.7 К [121]. Абсолютные значения теплоемкости в работах [120] и [121] близки во всем температурном интервале. В работе [122] исследован монокристалл C_{60} . Чистота исходного порошка C_{60} , была 99.9%. Аналогичная чистота порошка C_{60} была также в работе [128]. В работе [122] наблюдалась самая большая температура $T_c = 262.1$ К и самый острый максимум. В эксперименте Олсон и др. [127] исследован твердый раствор $\approx 15\%$ C_{70} в C_{60} . Влияние на величины термодинамических свойств C_{60} предыстории и термоциклирования, которые также как и примеси приводят к отличию этих свойств, обсуждается в работах [129–131]. Примеси также приводят к смещению температуры фазового перехода T_c и его размытию [132].

Высокая сорбционная способность фуллеритов, так же как и нанотрубок, приводит к значительному изменению физических свойств этого материала при внедрении газовых примесей. Отметим, что в экспериментах [117–121] образцы

находятся в герметичных калориметрических сосудах и тепловая связь между образцами и калориметром обеспечивается с использованием теплообменного гелия. Заполнение калориметров гелием осуществлялось при комнатных температурах. Атомы гелия при комнатных температурах могут заполнять полости в кристаллах C_{60} [132, 133]. Времена насыщения фуллерита гелием – несколько часов [132]. Присутствие в калориметрических сосудах гелия может приводить к увеличению погрешности измерений.

В работе [126] наблюдали большой гистерезис в $C_p(T)$ в области 160-286 К. Кривая $C_p(T)$, полученная при нагреве калориметра, имеет максимум и минимум при температурах 255 К и 286 К, соответственно. Кривая $C_p(T)$, полученная при охлаждении калориметра, имеет два максимума и два минимума при температурах 157 К, 252 К и 202 К, 266 К, соответственно. По мнению авторов работы [126] такой характер поведения $C_p(T)$ обусловлен тем, что с понижением температуры ниже 300 К, молекулы C_{60} , постепенно переходят от вращательного движения к скачкам между потенциальными ямами и либрациям в одной из шести потенциальных ям, между скачками. Потенциальные ямы соответствуют пентагонной (p-) и гексагонной (h-) конфигурациям. Барьер между ямами и разность энергий между минимумами потенциальных ям увеличиваются при приближении к температуре фазового перехода $T_c \approx 260$ К. Увеличивается также и время нахождения молекулы в потенциальных ямах. При повышении температуры выше 165 К, для того чтобы «совершить» вращение молекуле необходимо преодолеть высокоэнергетические барьеры, что достигается только при температуре фазового перехода ≈ 260 К [126].

Ниже 4 К теплоемкость $C_p(T)$ фуллерита C_{60} исследована в работах [123-125, 127]. Беерманом и соавт. [123, 124] было выполнено две серии измерений $C_p(T)$. Измерения в серии II были выполнены после отжига образца в вакууме при 430 К. Выше 4 К расхождение между сериями I и II не превышало 16%. При $T < 2$ К результаты серии I были в несколько раз выше, чем результаты серии II. Авторы [125] предположили, что расхождения между

результатами $C_p(T)$ в сериях I [124] и II [125] обусловлены, в основном, различием в образцах фуллерита концентраций примеси растворителя. Данные серии II [125] систематически превышают результаты [123] на 5–12% при $T = 4 - 20$ К. С понижением температуры расхождение между результатами [123] и [125] возрастало и при 1.4 К величина C_p в [125] в ≈ 5 раз больше, чем C_p в [123]. Данные работы [125] ниже 2.2 К и работы [127] ниже 0.7 К описываются линейным и кубическим слагаемыми:

$$C_p(T) = A_1 * T + A_3 * T^3, \quad (1.3)$$

где A_1 – константа характеризующая «стекольный» вклад в теплоемкость, а A_3 – константа характеризующая вклад акустических трансляционных колебаний в теплоемкость. Согласно [125], $C_p(T)$ ниже 2 К чувствительна к примеси растворителя. Линейное слагаемое обусловлено вкладом туннельных уровней в ориентационной стекольной фазе фуллерита C_{60} . Неожиданно большой «стекольный» вклад (согласно оценке в работах [124, 125] $A_1 \approx 45$ мДж/моль*К²) не характерный для чистых диэлектрических кристаллов, почти на порядок больше, чем даже у диэлектриков типа аморфного кремния.

Кубический вклад определяется плотностью состояний акустических фононов. С использованием A_3 , Олсон и др. [127] определили предельную при $T \rightarrow 0$ К температуру Дебая $\theta_0 = 80$ К. В работах [125] и [134] был выполнен анализ экспериментальных $C_p(T)$ варьируя четыре параметра A_1 , θ_0 , $\theta_{E,tr}$ и $\theta_{E,lib}$ для учета вкладов: туннельных уровней (A_1), акустических фононов в рамках модели Дебая с θ_0 , и оптических трансляционных колебаний и либраций в рамках модели Эйнштейна с температурами Эйнштейна $\theta_{E,tr}$, $\theta_{E,lib}$, соответственно. В [125] и [134] получили $\theta_0 = 37$ К и 32 К, соответственно. В работах [118], [119] и [135] из характера $C_p(T)$ выше 50 К оценили $\theta_0 \approx 50$ К и ≈ 60 К, соответственно. В [136] рассчитали $\theta_0 \approx 100$ К по низкотемпературным данным о модуле Юнга монокристалла C_{60} . Из анализа данных о температурной зависимости коэффициента теплового расширения поликристаллического фуллерита C_{60} в работе [116], получили $\theta_0 = 54$ К. В [102] данные о скоростях

ультразвука в поликристаллическом C_{60} были экстраполированы от комнатной температуры до 30 К. Авторами [102] рассчитана температура $\theta_0 = 55,4$ К. Шебанова и др. [137] из анализа данных рассеяния рентгеновских лучей на монокристалле C_{60} при 280 К получили $\theta(280 \text{ К})=53,9$ К. Из данных измерения ультразвука в монокристалле C_{60} при $T = 300$ К получена температура Дебая $\theta(300 \text{ К})= 66$ К [138]. Анализ и сопоставление θ_0 полученных из низкотемпературных данных разных физических свойств фуллерита C_{60} проведен Михальченко [139]. По мнению авторов работы [139], наиболее близкой к истинной температуре Дебая является величина $\theta_0 = 77,12$ К, которая была рассчитана авторами работы [139] с помощью шестичленной формулы Беттса по гармоническим упругим постоянным c_{ijkl} монокристалла C_{60} в пределе $T \rightarrow 0$ К. Из анализа литературных величин θ_0 фуллерита C_{60} [139] следует, что величина калориметрической трансляционной температуры Дебая θ_0 колеблется от 32 К до 188 К.

Закон T^3 Дебая для фуллерита C_{60} проявляется в очень узкой области низких температур $T \leq 2 \text{ К}$ [139]. Поскольку полученные из измерений теплоемкости в этой области температур значения θ_0 заметно отличаются (37 К [125] и 80 К [127]) и не согласуются с теоретическими расчетами [139] вопрос о величине истинной температуры Дебая для C_{60} остается открытым. Столь необычный для твердых тел разброс величин θ_0 фуллерита C_{60} обусловлен, по-видимому, как ограничениями применения закона T^3 Дебая, так и процедурами учета вкладов трансляционных и ориентационных колебаний, а также туннельных уровней.

Θ_0 – константа кристалла, характеризующая теплоёмкость, электро– и теплопроводность, уширение линий рентгеновских спектров, упругие свойства. Θ_0 также является характерной величиной, которая разделяет область высоких температур $T \gg \theta_0$, где колебания кристаллической решётки можно описывать классической теорией, и область низких температур $T \ll \theta_0$, где становятся существенными квантовомеханические эффекты [140].

Изменять свойства фуллеритов и, тем самым, расширить возможности их практического применения можно в результате их допирования. Поскольку в октаэдрические полости фуллерита можно внедрить не только атомы любого размера (от водорода до урана), но и различные химические соединения [120], этот материал, кроме всего прочего, является перспективной средой для хранения веществ, а также базовым компонентом новых композитных наноматериалов с уникальными свойствами. При допировании атомами (молекулами) фуллеритов происходит изменение разности энергий между минимумами потенциальных ям ΔE и доли p- и h – конфигураций. Фуллерит C_{60} , легированный атомами щелочных металлов, является сверхпроводником [142].

Исследования фуллерита C_{60} , допированного атомами инертных газов [116, 117, 132, 143 – 145] и простыми молекулами [117, 132, 147 – 160] различной симметрии и размеров выполнены методами: неупругим рассеянием нейтронов, рентгеновской дифракции, ЯМР, дилатометрии, ИК- и рамановской спектроскопией. Количественные и качественные особенности поведения систем A_xC_{60} ($A - {}^4\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) и M_xC_{60} ($M - \text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{CD}_4$) зависят, в частности, от концентрации примесей x (x – доля октаэдрических полостей занятых примесями) и их атомарных/молекулярных параметров. Отметим, что в случае раствора ${}^4\text{He}$ в фуллерите, атомы ${}^4\text{He}$ могут заполнять также и тетраэдрические полости. Величины масс, моментов инерции, центральных и нецентральных сил парного взаимодействия молекул $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{CD}_4$ значительно меньше, чем в случае молекулы C_{60} . Поэтому, допирование фуллерита этими молекулами вызывает относительно слабые возмущения решеточных трансляционных и вращательных мод [153], тогда как движение молекул C_{60} заметно влияет на динамику примесных молекул [153]. Допирование указанными веществами приводит к относительно небольшому увеличению параметра решетки a фуллерита, но симметрия решетки не изменяется [152]. Поэтому энергия связи молекул C_{60} в фуллерите и барьеры $\epsilon_{\text{ф}}$, препятствующие вращению молекул C_{60} , уменьшаются. Вращательная

подсистема фуллерита более чувствительна к допированию. Введение примеси приводит не только к снижению температуры ориентационного фазового перехода первого рода T_c , но и температуры образования ориентационного стекла T_g в фуллерите [150].

Прецизионные исследования теплового расширения допированного атомарными (He, Ne, Ar, Kr, Xe) и молекулярными (H_2 , D_2 , N_2 , O_2 , CO, CH_4 , CD_4) примесями фуллерита C_{60} , выполненные в области 2 – 25 К, выявили ряд новых эффектов [116,117, 158–160]. Допирование фуллерита приводит к изменениям $\alpha(T)$ по абсолютной величине и температурной области отрицательных значений $\alpha(T)$, а также к увеличению величины гистерезиса в тепловом расширении и к появлению максимума на кривой $\alpha(T)$ при температурах около 5 К. Отрицательные значения теплового расширения фуллерита при низких температурах свидетельствуют о туннельной природе вращательных состояний молекул C_{60} [116, 117, 158–160].

Исследования низкотемпературной теплоемкости растворов внедрения простых газов в октаэдрические полости фуллерита C_{60} находятся на начальном этапе [161, 162]. Теплоемкость поликристаллического фуллерита C_{60} , допированного азотом была исследована в температурном интервале 2 - 13 К [161]. Теплоемкость раствора была описана, как сумма вкладов трансляционных колебаний решетки, ориентационных колебаний молекул C_{60} , а также локальных трансляционных и ориентационных колебаний молекул азота в октаэдрических полостях.

В работе [162] теплоёмкость допированного дейтерометаном фуллерита $(CD_4)_{0,4}C_{60}$ исследована в температурном интервале 1,2 – 120 К. Был выделен и проанализирован вклад C_{CD_4} молекул CD_4 в теплоёмкость раствора. Показано, что при температуре $T \approx 120$ К вращательное движение молекул CD_4 в октаэдрических полостях решетки фуллерита является слабо заторможенным. С понижением температуры до 80 К характер вращательного движения молекул CD_4 изменяется от слабо заторможенного вращения к либрациям. В области температур 1,2 – 30 К C_{CD_4} удовлетворительно описывается вкладами

трансляционных и ориентационных колебаний, а также туннельного вращения молекул CD_4 . Ниже 5 К доминирует вклад туннельного вращения в теплоемкость $C_{\text{CD}_4}(T)$. Было обнаружено влияние спин–ядерной конверсии молекул CD_4 на теплоемкость и определены характеристические времена спин–ядерной конверсии между нижайшими уровнями модификаций молекул CD_4 при температурах $T < 5$ К.

Ранее низкотемпературные исследования динамики растворов $(\text{CH}_4)_n\text{C}_{60}$ и $(\text{CD}_4)_n\text{C}_{60}$ также проводились с помощью нейтронографической [153, 163] и рентгеновской [150] дифракции, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на атомах ^2H [163] и ^{13}C [163, 164], рамановской и ИК спектроскопии [164], дилатометрии [158, 159]. Результаты калориметрических исследований вращательно–колебательных состояний молекул CD_4 в фуллерите C_{60} [162] выполненные Багацким и соавт. хорошо согласуются с данными по динамике молекулярного движения в растворах $(\text{CH}_4)_{0,92}\text{C}_{60}$ и $(\text{CD}_4)_{0,88}\text{C}_{60}$, полученными методами неупругого рассеяния нейтронов [153] и ЯМР спектроскопией [163].

Интеркалирование фуллерита молекулами CH_4 и CD_4 (как и другими простыми газовыми примесями [144]) не приводит к изменениям структуры высокотемпературной и низкотемпературной фаз фуллерита, однако влияет на параметр решетки. Параметр решетки высокотемпературной фазы растворов $(\text{CH}_4)_{0,91}\text{C}_{60}$, $(\text{CD}_4)_{0,87}\text{C}_{60}$ при температуре около 300 К больше чем у чистого фуллерита C_{60} ($a = 14,153$ Å) на 0,026 Å и 0,016 Å, соответственно [153, 163].

Разности энергий между нижними уровнями вращательных спектров А–, Т– и Е– спин–ядерных модификаций молекул CH_4 в октаэдрических полостях C_{60} экспериментально определил Квей с соавторами [153] при исследовании динамики растворов $(\text{CH}_4)_{0,91}\text{C}_{60}$, $(\text{CD}_4)_{0,87}\text{C}_{60}$, и фуллерита C_{60} методом неупругого рассеяния нейтронов в области энергий 0,1–100 мэВ и температур 1,5–40 К. Было определено время $\tau_{1/2} \approx 2,6$ ч спин–ядерной конверсии молекул CH_4 между основными состояниями А– и Т– модификаций CH_4 . Установлено, что молекулы примеси слабо влияют на движение молекул C_{60} . При гелиевых

температурах молекулы CH_4 совершают вращательные колебания, а при температурах ~ 120 К имеет место слабо заторможенное вращение [153].

Большой разброс величин θ_0 и величин теплоемкости фуллерита C_{60} ниже 4 К [124, 127], а также недостаточная изученность термодинамических свойств растворов внедрения простых газов в октаэдрические полости фуллерита C_{60} стимулировали проведение низкотемпературных исследований теплоемкости фуллерита C_{60} , и раствора $\text{C}_{60}\text{-CH}_4$. Исследования теплоемкости фуллерита C_{60} , выполненные с целью определения и анализа вкладов внутримолекулярных, трансляционных и вращательных степеней свободы, а также процессов ориентационного разупорядочения, описаны в разделе 5. В разделе 6 описаны экспериментальные исследования теплоемкости раствора $\text{C}_{60}\text{-CH}_4$, выполненные с целью получения информации о динамике матрично-изолированных молекул CH_4 и обнаружения изотопических эффектов в растворах $\text{C}_{60}\text{-CH}_4$ и $\text{C}_{60}\text{-CD}_4$.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

2.1. Особенности низкотемпературной калориметрии

Одной из ключевых теплофизических характеристик, связанной с энергетическим спектром системы, является теплоемкость. Она является ценным источником информации в термодинамике и в физике твердого тела при исследованиях сил взаимодействия, фазовых переходов, конверсии, квантовой диффузии, трансляционных, ориентационных и внутримолекулярных колебаний и т.д. Практическая значимость изучения теплоемкости связана с тем, что эта физическая величина принципиально важна во многих инженерных расчетах тепловых процессов и от точности, с которой она определена, зависит рациональность выбранных конструкций, размеры, режимы работы и, в конечном счете, эффективность прибора в целом.

Измерения теплоёмкости и количества теплоты, поглощаемого или выделяемого при различных физических, химических и биологических процессах, осуществляются с использованием калориметров. Отметим, что слово «калориметр» употребляется как для названия прибора (всей установки), так и для названия сосуда (калориметрический сосуд), в который монтируется образец. Калориметр состоит из оболочки (часто называемой экран, окружающая среда или термостат) имеющей температуру T_s и калориметрического сосуда (который, в большинстве случаев, находится в высоком вакууме) с температурой T_n [165].

В основу современных классификаций калориметров положены три признака: принцип конструкции прибора, режим измерения и метод измерения. Среди режимов измерений выделяют: изотермический ($T_s = \text{const}$), адиабатический (во время измерений температура экрана T_s поддерживается максимально близкой к температуре калориметра $T_s - T_n \approx 10^{-4}$ К), сканирующий (метод основанный на измерении разницы тепловых потоков, идущих от испытуемого образца и эталонного образца, при этом температуру

экрана можно менять с определенной скоростью) [166]. Для калориметров, работающих в различных режимах, термосопротивление R_T между калориметрической системой и оболочкой различно.

Конструкции калориметров определяются температурной областью измерения, характером и продолжительностью изучаемого процесса, мощностью тепловыделения, требуемой точностью, размерами образцов, методами определения теплоемкости и пр. Современные калориметры работают в диапазоне температур от 10^{-3} К [167–169] до 3500 К [169–170]. Используя весьма условные границы, различают низкотемпературные ($T < 90$ К), калориметры среднего диапазона ($90 \text{ К} < T < 500 \text{ К}$) и высокотемпературные ($T > 500 \text{ К}$). Названия калориметров часто содержат информацию о своих конструктивных особенностях, например, калориметрическая бомба, капельный калориметр. Название устройства иногда происходит от имени ее конструктора. Например, калориметры Лавуазье, Лапласа, Кальве и др. Наличие большого количества методов измерений теплоемкости [166, 171, 172] таких как: метод теплового импульса [173, 174], калориметрия на переменном токе [175], метод термической релаксации, метод нагревания – охлаждения (метод двойного наклона) [176], метод модуляции температуры термостата [177], метод компенсации термоэлектрическим эффектом и т.д. – привело к огромному разнообразию названий калориметров, что оправдывается попыткой найти характеристики, с помощью которых устройства классифицируются однозначно. На сегодняшний день известно более чем 100 различных типов калориметров [178]. Это многообразие типов калориметров привело к использованию различных классификаций, детальное описание которых представлено в [165, 166, 171, 178–180].

Методы определения теплоемкости, используемые в современной низкотемпературной калориметрии можно разделить на прямые и косвенные [170]. В прямых методах, связанных с периодическим вводом теплоты в калориметр в изотермических или адиабатических условиях, измеряют изменения температуры ΔT вызванные введением небольшого

количества теплоты ΔQ , непосредственно входящие в формулу определения теплоемкости:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad (2.1).$$

Теплообмен образца с окружением уменьшают путем использования тепловых экранов. Температура экрана поддерживается в процессе измерений в различных режимах [165]. Принципиальным отличием изотермических и адиабатических калориметров является способ поддержания теплообмена между калориметрическим сосудом и экраном.

В изотермических калориметрах температура экрана поддерживается постоянной в течение времени снятия нескольких значений теплоемкости [181]. При увеличении разности температур между экраном и калориметрической ячейкой, температура экрана приводится в соответствие с температурой калориметра. При изотермических условиях с ростом времени установления термодинамического равновесия увеличивается и погрешность измерений. Например, в калориметрах с термоэлектрической компенсацией всегда присутствуют некоторые нарушения изотермичности, возникающие в результате поступления дополнительной теплоты вдоль проводов к нагревателю или к термометру. Современные изотермические калориметры, такие как Thermometric TAM, micro Reaction Calorimeter (nRC, Thermal Hazard Technology, UK) [182], работающие в интервале температур 5 – 150°C имеют высокую чувствительность сигнала порядка 50 нВатт и применяются для измерений энтальпии во время реакций медленного распада химических соединений, а так же в биологических исследованиях. Обзоры о конструкции и исследованиях, проводимым с использованием изотермических калориметров, представлены в [169, 183]. Методы, основанные на использовании теоретических соотношений между теплоёмкостью и другими параметрами (постоянной времени изменения температуры образца после его нагрева, теплопроводностью и т.д.) называются косвенными (короткого теплового

импульса [184], диффузионный [185, 186], модуляционный [187, 188] и релаксационный [184, 189, 190]).

В прецизионных измерениях теплоемкости используют адиабатические калориметры [191]. В таких калориметрах температура легкого, малоинерционного экрана все время автоматически поддерживается близкой к температуре образца. Разность температур между калориметрическим сосудом и оболочкой в таких калориметрах в течение всего опыта поддерживается близкой к нулю. Вследствие этого, в адиабатических калориметрах теплообмен между калориметром и экраном очень мал. При этом почти вся выделившаяся теплота полностью расходуется на нагревание образца [181].

Перечисленные выше методы имеют свои преимущества и недостатки. При использовании косвенных методов предъявляются повышенные требования к стабильности температуры ванны и к быстродействию приборов (регистрирующих температуру, вводимую мощность и т.д.). В зависимости от температурного интервала, времени установления термодинамического равновесия, массы образца и влияния на результаты измерений остаточного количества теплообменного газа (напускаемого в некоторых калориметрах непосредственно в калориметрическую ячейку для охлаждения образца), преимущество отдают тому либо другому методу.

В первых приборах для низкотемпературных измерений теплоемкости твердых веществ использовались образцы сравнительно большой массы (сотни граммов). Дальнейшее совершенствование приборов и методик позволило проводить измерения на образцах значительно меньшей массы (десятки и сотни миллиграмм) и в области более низких температур. Конструкции калориметров, созданных за последние годы в отечественных и зарубежных лабораториях, а также методические особенности калориметрических измерений в низкотемпературном интервале исследований опубликованы в [165, 166, 171, 172, 178].

Современный этап калориметрии характеризуется тем, что на смену уникальным лабораторным калориметрам приходят серийно выпускаемые.

Широкое применение в низкотемпературном калориметрическом эксперименте приобрела автоматическая измерительная система (“Physical Property Measurement System”). С помощью этой системы можно проводить измерения теплоемкости в интервале температур 0.4 – 400 К на твердотельных образцах массой 10 – 500 мг [184, 190]. В интервале температур $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ погрешность измерений $\pm 1\%$. С уменьшением температуры точность уменьшается [184]. Необходимо отметить, что точность таких калориметров, в принцип работы которых заложен метод термической релаксации, зависит от массы и теплопроводности образца. Кроме того, необходимо отметить, наличие остаточного количества теплообменного газа, который напускается в калориметрическую ячейку PPMS для охлаждения образцов, что может приводить к большим погрешностям измерений ниже 20 К, в случае если образцы обладают высокой адсорбционной способностью (углеродные нанотрубки и фуллерены). Например, влияние гелия на результаты измерений теплоемкости связок одностенных углеродных нанотрубок установлено в работах [58, 59].

В связи с все возрастающими требованиями к точности измерений, а также с интересом к новым нанотехнологическим объектам и низкоразмерным системам, проблема создания новых калориметрических конструкций, работающих в диапазоне низких температур, актуальна и в настоящее время.

2.2. Адиабатический калориметр

Для исследования теплоемкости малых образцов углеродных наноматериалов и одномерных структур адсорбатов в области температур 1 - 120 К нами использовался адиабатический калориметр–вставка, недавно изготовленный во ФТИНТ им. Б.И. Веркина [123]. Калориметр был специально разработан для такого рода задач и позволяет: а) проводить низкотемпературные калориметрические измерения твердотельных образцов малой массы ($\leq 1 \text{ г}$) в интервале температур 1 – 300 К; б) монтаж образца в

течение короткого времени, что крайне важно при исследовании как теплоемкости чистых наноматериалов, так и эффектов, обусловленных примесными газами; в) насыщение образцов газами непосредственно в калориметре; г) охлаждение образца до гелиевых температур за относительно короткое время; д) исключить контакт исследуемого образца с теплообменными газами.

Схема низкотемпературной части калориметра – вставки представлена на рисунке 2.1. Исследуемый образец (5) монтируется в калориметрический сосуд (6), снабжённый термометром (4) и нагревателем (7). Калориметрический сосуд (6) (калориметр) представляет собой тонкостенный медный стакан с внутренним диаметром около 12 мм и высотой около 4 мм, соединенный с тонкостенной обечайкой. Обечайка выполнена из медной фольги толщиной 0.03 мм и спаянна по образующей. Внутри обечайки помещен термометр, закрепленный к дну стакана. Масса калориметрической ячейки равна ≈ 0.8 г.

Для улучшения теплового контакта между калориметрическим сосудом (6) и нагревателем калориметра (7), провода нагревателя, намотанные на внешнюю поверхность калориметра (6), проклеены клеем БФ–2. Тонкий слой вакуумной смазки «Апиезон» нанесен на дно сосуда (6) для улучшения теплового контакта между образцом (5) и сосудом (6). Калориметрический сосуд (6) подвешен внутри теплового экрана (8) на проводах (манганин, диаметр 0.14 мм) к термометру и нагревателю (см. рис. 2.2) и центрируется плохо проводящими тепло кевларовыми нитями. Калориметрическая ячейка, состоящая из калориметра (6) и теплового экрана (8) смонтирована снизу гелиевой ванны (9) на специальных теплоизолирующих подвесках (21). Фото деталей калориметра показано на рисунке 2.2.

Измерение температуры калориметра осуществляется калиброванным термометром сопротивления (4) CERNOX CX–1010–SD–0.3D (фирмы Lake Shore Cryotronics), включенным в измерительную цепь по

четырёхпроводной схеме. Питание термометра реализовано от прецизионного источника постоянного напряжения с периодически изменяющейся полярностью, что позволяет минимизировать влияние паразитных ЭДС в контуре измерения сопротивления термометра.

Ванна (9) соединена трубкой (10) с адсорбционным насосом (26), заполненным активированным углем СКН–1К (13). Адсорбционный насос (26) может быть использован для откачки паров гелия из ванны (9), что приводит к понижению температуры ванны. Тепловой контакт трубки (10) с холодной плитой (11) позволяет конденсировать гелий в ванну (9). Ванна (9) может быть заполнена как гелием – 4, так и гелием – 3. В зависимости от этого самая низкая температура калориметра может достигать около 1 К или 0.3 К, соответственно. Контроль над температурой адсорбционного насоса (26) выполняется с использованием угольного термометра (15) и дифференциальной термопары медь – константан между холодной плитой и адсорбционным насосом. Снаружи теплообменника (24) намотан нагреватель (14) для управления режимом работы адсорбционного насоса. Калориметрическая ячейка помещена в вакуумную камеру, состоящую из верхней (25) и нижней (3) частей. Вакуумная камера перед началом экспериментов откачивается форвакуумным и диффузионным насосами.

Низкотемпературный вакуумный разъем (22), расположенный на холодной плите (11), обеспечивает доступ к элементам калориметрической ячейки. В тепловой плите (11) имеются отверстия для электрических проводов [от термометра (4), термопары (19), нагревателей (7) и (20)] и канал (23) для подачи жидкого гелия–4 в теплообменник (24) адсорбционного насоса (26) из гелиевой емкости (2) наружного криостата. Сверху плиты смонтирован угольный термометр (12).

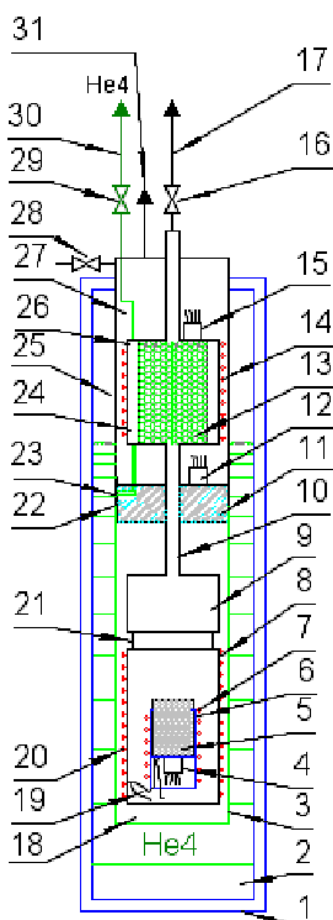


Рис. 2.1 Схема адиабатического калориметра [123]: 1– гелиевый криостат; 2 – гелиевая емкость криостата; 3 – корпус вставки (нижняя часть); 4 – измерительный термометр «CERNOX»; 5 – образец; 6 – калориметр; 7 – нагреватель калориметра; 8 – адиабатический экран; 9 – низкотемпературная камера; 10 – трубка; 11 – холодная плита; 12 – угольный термометр; 13 – сорбент; 14 – нагреватель адсорбера; 15 – угольный термометр; 16 – вентиль; 17 - линия заполнения гелием-4 или гелием-3; 18 – вакуумная полость вставки; 19 – дифференциальная термопара $Au - 0.03\%Fe$; 20 – нагреватель адиабатического экрана; 21 – подвеска калориметрической ячейки; 22 - низкотемпературный вакуумный разъем; 23 – вход гелия в теплообменник адсорбера; 24 – теплообменник адсорбера; 25 – корпус вставки (верхняя часть); 26 – адсорбер (адсорбционный насос); 27 – линия прокачки гелия через теплообменник адсорбера; 28 – вентиль; 30 – линия откачки 4He ; 31 - электроразъём.

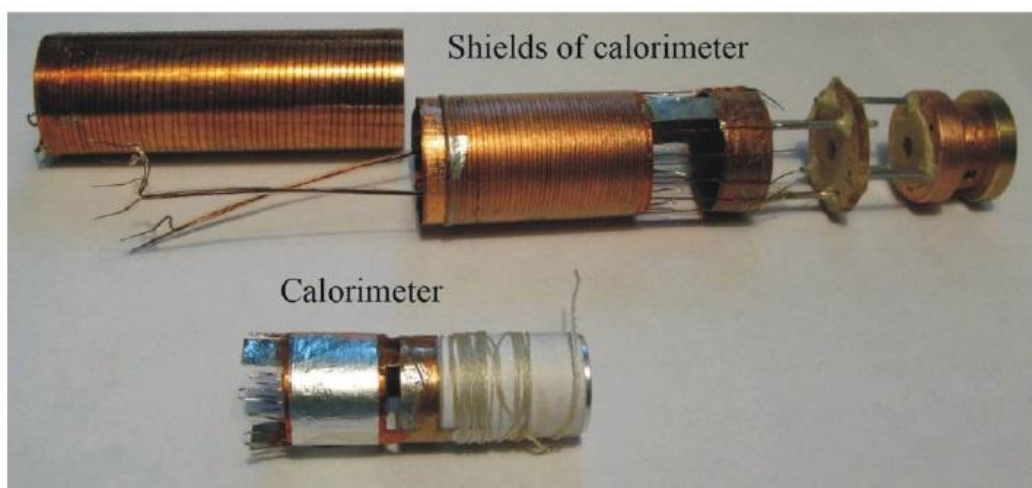


Рис. 2.2 Детали калориметра: калориметр и адиабатический экран с системой подвески [123].

Адиабатические условия эксперимента (скорость изменения температуры калориметра $dT/dt \leq 10^{-3} - 10^{-4}$ К/мин) обеспечиваются электронной системой, которая управляет температурой адиабатического экрана, с использованием дифференциальной термопары (19) между калориметром (6) и тепловым экраном (8), нагревателя (20) теплового экрана, фотоусилителя и усилителя мощности. Разница температур между калориметром (6) и тепловым экраном (8) измеряется с использованием дифференциальной термопары [Au + 0,03 ат.% Fe — Cu] (19).

Управление калориметрическим экспериментом осуществляется персональным компьютером (ПК) с помощью системы контроля и сбора данных на базе мультиметра Keithley 2700/7700. Связь ПК с измерительной системой осуществляется при помощи интерфейсной платы Advantech PCI-1671, реализующей обмен данными в соответствии со стандартом IEEE-488 (GPIB). После достижения адиабатических условий эксперимента, включается ток через нагреватель и за время t_h вводится определенное количество тепла в калориметр. Время нагрева и полезная мощность измеряются мультиметром Keithley 2700/7700. Характерная величина нагрева калориметра $\Delta T \approx 0.05 T_1$, где T_1 — температура калориметра перед нагревом. Времена нагрева

калориметра t_h составляют 1 – 5 мин. Текущее время эксперимента регистрируется компьютером.

В процессе калориметрических измерений определяется теплоемкость калориметрического сосуда с исследуемым образцом. Для определения теплоемкости изучаемого вещества необходимо знать теплоемкость «адденды» C_{ad} (пустого калориметра и смазки Апиезон). Для этого, перед каждым измерением теплоемкости образцов, нами проводились отдельные эксперименты, в которых определялись температурные зависимости теплоемкостей пустого калориметра со смазкой Апиезон. Полученные данные позволяют описать сглаженные кривые теплоемкости в виде полиномов по степеням температуры с помощью метода наименьших квадратов.

Удельная теплоемкость образца определяется следующим выражением:

$$c = [UI t_h / (T_1 - T_2) - C_{ad}] / m, \quad (2.2)$$

где: c – удельная теплоемкость исследуемого вещества; I – величина силы тока, протекающего через нагреватель калориметра в течение времени t_h ; U – напряжение на нагревателе; T_1, T_2 – начальная (до нагрева) и конечная (после нагрева) температуры калориметра; C_{ad} – теплоемкость «адденды»; m – масса исследуемого образца. T_1, T_2 определяли экстраполируя линейные участки температурных ходов калориметра до и после нагрева к середине временного интервала нагрева. Таким способом учитывали остаточный теплообмен калориметра с адиабатическим экраном.

2.3. Методика создания образцов связок з–ОУНТ

Образец связок одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами (з–ОУНТ) имел цилиндрическую форму и был спрессован из пластин толщиной ≈ 0.4 мм под давлением 1.1 ГПа. Пластины получены прессованием порошка связок з–ОУНТ («Shear Tubes») под давлением 1.1 ГПа. Масса образца определялась взвешиванием на аналитических весах и была равна $m = 716.0 \pm 0.05$ мг. Высота образца была 7,2 мм, диаметр — 10 мм.

До наших исследований на этом образце были выполнены дилатометрические измерения коэффициента радиального теплового расширения α_R [192]. Низкотемпературные исследования теплоемкости и теплового расширения являются высокочувствительными инструментами изучения низкоэнергетического фононного спектра. Для сопоставления кривых теплоемкости и теплового расширения связок з–ОУНТ необходимо было проводить измерения этих свойств на одном и том же образце.

При проведении измерений коэффициента радиального теплового расширения α_r необходим образец, имеющий упорядоченную структуру, так как углеродные нанотрубки обладают ярко выраженной анизотропией свойств. Таким образом, возникает необходимость в образце, который состоит из связок з–ОУНТ, оси которых упорядочены.

Известно несколько методов упорядочения осей связок з–ОУНТ вдоль одного направления, которые применимы в тонких пленках, в микроскопических образцах и в массивных образцах [193–197]. Эти методы довольно сложные с точки зрения соблюдения технологического процесса и требуют сложного дорогостоящего оборудования. Однако, в ряде случаев, необходимость выравнивания осей нанотрубок вдоль одного направления отсутствует, и достаточно упорядочить оси нанотрубок в плоскости.

Эффект упорядочения осей связок з–ОУНТ при приложении давления 1 ГПа обсуждается в работе [198]. Согласно результатам этой работы, при прессовании из порошка связок з–ОУНТ пластин с толщиной не превышающей 0,4 мм под давлением 1,1 ГПа происходит выравнивание нанотрубок в плоскости нормальной к вектору давления, при этом среднее угловое отклонение связки от плоскости выравнивания составляет $\sim 4^\circ$. В плоскости перпендикулярной приложению давления, оси связок з–ОУНТ в таком образце разупорядочены. Давление в 1 ГПа достаточно для компактирования образца [198], но недостаточно для нарушения целостности и структуры связок

з–ОУНТ. Поскольку при таких давлениях не происходят изменения структуры связок нанотрубок, такая процедура приготовления образца не влияет на результаты измерения теплоемкости. Процесс графитизации наблюдался в работе [199] при приложении к порошку нанотрубок более высоких давлений (9 ГПа).

Для создания макроскопических образцов использовалась специальная разъемная цилиндрическая матрица, предназначенная для прессования порошка нанотрубок при эффективном давлении в пределах 0,5 – 2 ГПа. Матрица состояла из четырёхсекционного кольца с цилиндрическим каналом и конической внешней поверхностью. Для обеспечения сопротивления прилагаемому во время прессования внутреннему давлению матрица помещалась во внешний цилиндр из закаленной стали. После того, как образец был спрессован, матрица извлекалась из внешнего цилиндра и четыре секции её кольца размыкались для того, чтобы повреждения при извлечении были минимальными даже для хрупкого образца. Используемый пуансон был изготовлен из немагнитного материала (карбида вольфрама), так как в порошке нанотрубок содержится примесь кобальтового катализатора.

Созданные с помощью такого метода пластины имели толщину 0,4 мм и массу около 20–30 мг, что недостаточно для обеспечения необходимой точности эксперимента на адиабатическом калориметре. Была освоена методика создания пригодных для калориметрических исследований образцов, толщина которых составляла ~1 см. Для изготовления гомогенных цилиндрических образцов высотой ~1 см форма матрицы заполнялась в несколько десятков приемов. Каждая последующая пластина создавалась подсыпанием порошка в матрицу поверх предыдущей пластины. На каждую пластину в среднем расходовалось 23 мг порошка нанотрубок. Прессование каждой порции порошка осуществлялось в три этапа. Вначале проводилось предварительное прессование порошка нанотрубок (под давлением ~0,5 ГПа) в

течении 1–2 часов, затем окончательное (под давлением до 1,1 ГПа) в течении нескольких часов. Затем давление плавно сбрасывалось за 20 – 30 минут.

Порошок (3–ОУНТ) фирмы «Cheap Tubes» (США), использованный для создания образцов, был произведен методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) [200] в присутствии катализатора (кобальт) и содержал более 90 вес.% одностенных углеродных нанотрубок. Геометрические параметры нанотрубок и сформированных из них связок в существенной степени определяются условиями CVD синтеза (время, температура, давление, сорт буферного газа), а также степенью дисперсности и сортом катализатора. Основным преимуществом данного метода являются большие количества синтезируемого материала, что делает его наиболее подходящим для производства нанотрубок в промышленных масштабах. Кроме того, синтез нанотрубок методом CVD позволяет массовое производство высокочистых нанотрубок. Однако нанотрубки, полученные этим методом, обладают большей дефектностью структуры, чем полученные методами дугового разряда или лазерного испарения.

Длина связок нанотрубок составляла 5–30 мкм. Основные характеристики порошка указаны в таблице 2.1. По результатам Рамановского анализа, исходный порошок содержал более 90 вес % одностенных углеродных нанотрубок со средним внешним диаметром 1,1 нм. Результаты рентгеноструктурного анализа, проведенного Robert Almayrac в Université Montpellier II (Франция), подтвердили, что содержание МУНТ и других аллотропных форм углерода (фуллеритов, аморфного углерода) в порошке нанотрубок незначительное.

В связках ОУНТ, полученные методом CVD [200] большая часть нанотрубок имеет металлический тип проводимости. Согласно исследованию [201] в образцах полученных методом CVD содержится: около 25% «хиральных» (m,n) нанотрубок, около 15% нанотрубок конфигурации «зигзаг» (m,0), из которых 1/3 имеет металлический тип проводимости и

2/3 - полупроводниковый [202]; и около 60% нанотрубок конфигурации «кресло» (n,n) с металлическим типом проводимости [202].

Рамановская спектроскопия образцов была выполнена при комнатной температуре с использованием лазера с длиной волны 830 нм проф. В. Sundqvist в Umea University (Швеция). На Рамановских спектрах в низкочастотной области спектра находятся пики RBM-мод, по которым можно определить диаметр и хиральность трубок. Из анализа Рамановских спектров следует, что в образце наибольшее количество «хиральных» трубок $\{(9,6), (13,1), (18,6), (17,8)\}$ имеют индексы хиральности, для которых разница $(m - n)$ кратна 3, что указывает на металлический характер проводимости нанотрубок.

Проводимость образца связок углеродных одностенных нанотрубок в широком температурном интервале 4,2 – 330 К была исследована Данильченко [203]. Образец был создан из того же порошка, что и в наших экспериментах. Было показано, что проводимость образца связок действительно имеет металлический характер с особенностями, присущими одномерным металлам [203].

Связь параметров хиральности (m,n) с диаметром D нанотрубок определяется выражением [202]:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \cdot \sqrt{3}d_0 / \pi, \quad (2.3)$$

где $d_0 = 0.142$ нм — расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Предполагая, что в нашем образце все нанотрубки конфигурации «кресло» (n,n) имеют средний диаметр $D = 1,1$ нм, с использованием выражения (2.3), мы рассчитали хиральность преобладающих в образце нанотрубок – (8,8).

Фотография исходного порошка нанотрубок, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМ) показана на рис. 2.3. На снимке отчетливо видны связки з-ОУНТ, что является подтверждением того, что нанотрубки в образце преимущественно

одностенные [6]. Исходя из оценок, сделанных на основе ПЭМ изображений, в большинстве связок количество нанотрубок варьируется в пределах 100—150. Другие характеристики исходного порошка связок з–ОУНТ представлены в таблице 2.1.

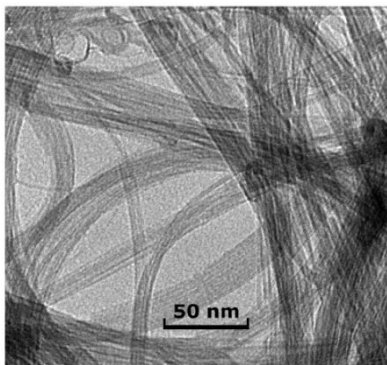


Рис. 2.3 ПЭМ фотография исходного порошка связок ОУНТ [93].

Таблица 2.1. Характеристики порошка связок з–ОУНТ

Средний внешний диаметр нанотрубки	1,1 нм
Длина связки з–ОУНТ	5–30 мкм
Относительное количество связок з–ОУНТ	> 90 вес. %
Относительное количество МУНТ	< 5 вес. %
Относительное количество аморфного углерода	< 1,5 вес.%
Относительное количество Со катализатора	2,9 вес.%
Удельная площадь поверхности	> 407 м ² /г

Известно, что, даже кратковременный контакт образца с атмосферой, может приводить к физической сорбции газовых примесей и существенному изменению результатов эксперимента [204]. Поэтому, до начала измерений, была проведено процедура тщательной очистки образца от газовых примесей.

Перед монтажом в калориметр образец поместили в герметичный сосуд и несколько раз промыли чистым газообразным азотом. Затем образец находился

под откачкой при температуре 500 К в течение 12 часов. После охлаждения образца до комнатной температуры объем сосуда заполнили газообразным чистым азотом под давлением 1,1 атм. Взвешивание, монтаж образца в калориметр и герметизация вакуумной камеры занимали около 3–х часов. Затем образец при комнатной температуре был несколько раз промыт чистым газообразным азотом и в течение нескольких десятков часов находился в динамическом вакууме при температуре 320 К.

2.4. Методика заполнения канавок связок з–ОУНТ 1D цепочками сформированных из адсорбированных газов

Измерения теплоемкости 1D цепочек адсорбата в канавках связок углеродных нанотрубок являются весьма непростой задачей с экспериментальной точки зрения. Углеродные нанотрубки представляют собой каркасные углеродные структуры, имеющие большую удельную поверхность (до 2500 см²/г), и являются хорошими сорбентами. Местами сорбции являются межтрубные каналы (IC), канавки (G), внешняя поверхность жгута (S). Адсорбаты имеют разные энергии связи в этих позициях. Перед исследованиями теплоемкости 1D цепочек адсорбированных в канавках связок з–ОУНТ, были выполнены измерения теплоемкости адденды (калориметрического сосуда, смаски апиэзон и связок з–ОУНТ), результаты измерений описаны в разделе 3.

В процессе получения практически все нанотрубки в связках имеют закрытые концы. Внутренние полости (рис. 2.4) становятся доступными для сорбции, только если было выполнено раскрытие концов нанотрубок в результате окислительной обработки (смесью кислоты и окислителя, озоном и т.п.) [205]. При малых количествах адсорбата могут образовываться одномерные (1D) цепочки молекул (атомов) в IC и G местах связок ОУНТ.

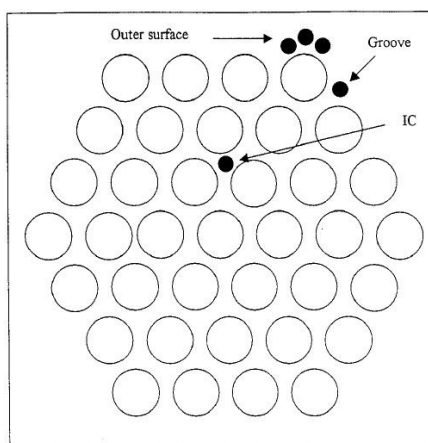


Рис. 2.4 Схематическое изображение возможных мест адсорбции газовых примесей в з-ОУНТ связке [62].

Возможность заполнения молекулами примеси межтрубных каналов в связке нанотрубок (IC) зависит от соотношения геометрических размеров молекул примеси и поперечного сечения IC каналов. Согласно выполненной в работе [70] оценке, при диаметре нанотрубок 1,38 нм и расстоянии между нанотрубками в связке 1,7 нм, диаметры IC каналов в связке около 0,26 нм. Однако в реальных связках з-ОУНТ всегда есть распределение нанотрубок по диаметрам, что может приводить к появлению межтрубных каналов, которые больше по размеру, чем IC в связках из нанотрубок одинакового диаметра [206]. По мнению авторов работ [68, 207] при адсорбции легких примесей: ^4He , H_2 , и Ne в первую очередь будут заполнены IC полости, поскольку в них энергия связи наибольшая. С другой стороны, в работе [70] на основе экспериментально определенных значений энергии взаимодействия газовых примесей при адсорбции связками з-ОУНТ, утверждается, что даже неон не проникает в IC каналы. В работе [70] также высказано предположение о невозможности проникновения в каналы (IC) молекул гелия и водорода, что связано с вероятным блокированием этих каналов окислами, либо другими химическими соединениями. Таким образом, по видимому, в связках ОУНТ со средним диаметром трубок меньше 1,38 нм, межтрубные каналы не доступны для более тяжелых атомов, чем Ne .

В наших оценках количества адсорбатов Хе и N₂, необходимых для образования 1D цепочек в канавках (G), мы полагали, что частицы адсорбатов не проникают в IC позиции. Оценка выполнена в рамках простой геометрической модели, аналогично как в работе [189]. При этом мы руководствовались следующими соображениями:

а) Одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) может быть представлена, как свернутая в цилиндр графеновая плоскость с бесшовным соединением, поверхность которой состоит из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода [8]. Предполагается, что расстояния между ближайшими атомами углерода a_{C-C} на поверхности нанотрубок и графеновой плоскости равны (рис. 2.5). Из литературных источников известно, что $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ [208]. Остальные параметры выражаются через a_{C-C} следующим образом:

$$b_{C-C} = 2 * a_{C-C} * \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) = 2 * 1.42 * \frac{\sqrt{3}}{2} = 2.46 \text{ \AA}, \quad (2.4)$$

$$c_{C-C} = \frac{3}{2} a_{C-C} = \frac{3}{2} * 1.42 = 2.13 \text{ \AA}, \quad (2.5)$$

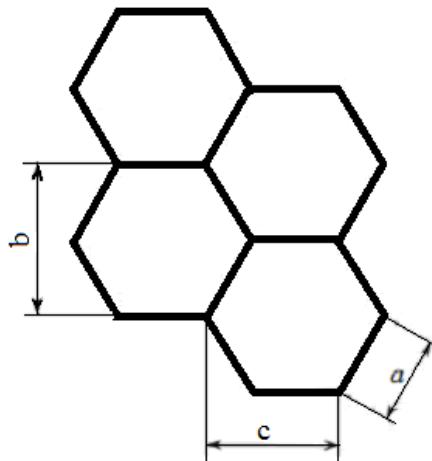


Рис. 2.5 Структура графеновой поверхности: a_{C-C} – длина связи C—C; b_{C-C} – “поперечный” параметр решетки; c_{C-C} – “продольный” параметр решетки [189].

Проведя моделирование, было установлено, что для нанотрубок различной хиральности по окружности диаметра укладывается различное количество шестигранников. Для нанотрубок со средним диаметром 1,1 нм (наш образец) по окружности укладывается $f=16$ шестигранников для трубок типа «кресло» (8,8) и $f=14$ для трубок типа «зигзаг» (14,0). Из оценок следовало, что хиральность углеродных нанотрубок близких по диаметрам слабо влияет на сорбционные свойства и этим влиянием можно пренебречь. Поскольку в образце преобладают нанотрубки типа «кресло» при расчете количества адсорбата мы считали, что все нанотрубки в образце обладают хиральностью (8,8). Трехмерная модель нанотрубки (8,8) представлена на рис. 2.6.

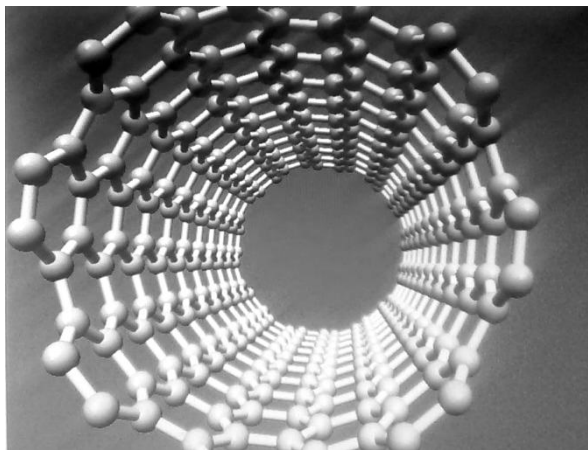


Рис. 2.6 3D–модель нанотрубки (8,8).

При такой конфигурации нанотрубок суммарная длина всех нанотрубок в образце l_{SWNT} определяется следующей формулой:

$$l_{SWNT} = \frac{N_c}{2 * f} * c_{C-C}, \quad (2.6)$$

где N_c — количество атомов углерода в связках з–ОУНТ; c_{C-C} — «продольный» параметр графеновой решетки (рис. 2.5). Зная массу m углерода в образце нанотрубок, молярную массу углерода M_c и процентное содержание нанотрубок в образце $\varphi \approx 90\%$ выполнена оценка количество атомов углерода в связках ОУНТ:

$$N_c = \frac{\varphi \cdot m \cdot N_A}{M_c}, \quad (2.7)$$

где $N_A = 6,02214129 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро. При этом в расчете не принимаются во внимание атомы углерода на концах нанотрубок, так как отношении длины нанотрубок к диаметру $l/d \approx 10^4$.

Согласно оценкам, сделанным с использованием ПЭМ изображений, было определено, что в нашем образце в большинстве связок количество нанотрубок варьируется в пределах 100 – 150. Предположив, что во всех связках находится в среднем по $z=127$ нанотрубок, была рассчитана суммарная длина связок по формуле:

$$l_{bundle} = \frac{l_{SWNT}}{z}, \quad (2.8)$$

где z – количество нанотрубок в связке. Получаем, что суммарная длина связок в образце:

$$l_{bundle} = \frac{l_{SWNT}}{z} = \frac{N_c \cdot c_{C-C}}{2 \cdot f \cdot z}, \quad (2.9)$$

Схематически нарисуем изображение сечения связки (рис. 2.7). В поперечном сечении связки, состоящей из $z=127$ нанотрубок, существует $q=36$ позиций для сорбции примеси в канавках на поверхности жгута (позиции G). Таким образом, на внешней поверхности каждой связки можно сформировать q одномерных цепочек адсорбата.

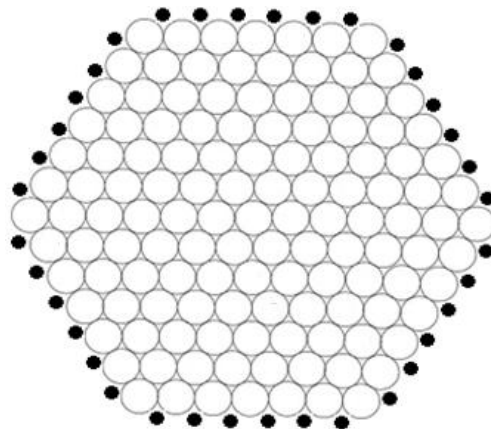


Рис. 2.7 Схематическое представление сечения связки из 127 z -ОУНТ (незаполненные круги) и позиций сорбции в канавках G (заполненные кружки).

Количество атомов (молекул) адсорбата, располагающихся в канавках во всем образце можно определить по формуле:

$$N_{adsorbat} = q * \frac{l_{bundle}}{\sigma} = \frac{q * N_c * c_{c-c}}{2 * f * z * \sigma}, \quad (2.10)$$

где σ – расстояния между ближайшими соседними атомами в 1D цепочках. Отношение количества частиц адсорбата к количеству атомов углерода необходимое для заполнения канавок на поверхности связок нанотрубок рассчитывается по формуле:

$$\frac{N_{adsorbat}}{N_c} = \frac{q * N_c * c_{c-c}}{2 * f * z * \sigma} * \frac{1}{N_c} = \frac{q * c_{c-c}}{2 * f * z * \sigma}, \quad (2.11)$$

Перед насыщением образца газовой примесью вакуумная камера калориметра с образцом з–ОУНТ при комнатной температуре промывалась несколько раз тем же газом, который в дальнейшем использовался как адсорбат. Процедура промывки заключалась в заполнении вакуумной камера газом адсорбата с последующей откачкой. После промывки образец связок з–ОУНТ находился в динамическом вакууме не хуже чем $1 * 10^{-4}$ Торр в течение 12 часов. Перед каждым заполнением образца газовой примесью проводились контрольные измерения теплоемкости “addenda”. Результаты измерений “addenda” совпадали с данными измерений образца без газовых примесей, в пределах погрешности эксперимента. По окончании измерений теплоемкости “addenda” вакуумную камеру калориметра отепляли до комнатной температуры и заполняли исследуемым газом. Количество молей адсорбата определяли по уравнению Менделеева–Клайперона, зная T – температуру, V – объем вакуумной камеры калориметра, и P – давление газа. Насыщение образца связок з–ОУНТ адсорбатом до концентрации $N_{adsorbat}/N_c$ проводилось во время медленного охлаждения калориметрической ячейки. С момента времени, когда в азотную ванну гелиевого криостата заливался жидкий азот, охлаждение калориметра от 289 К до 90 К проходило за 8 часов. До более низких температур стенки вакуумной камеры калориметра T_{BK} охлаждались с помощью продувки газа гелия–4 через гелиевую ванну криостата. До начала эксперимента, нижняя часть гелиевой ванны криостата была заполнена нами

сорбентом Al_2O_3 (500 см^3). Это позволило, при охлаждении вакуумной камеры калориметра с помощью продувки гелиевой ванны холодным газом гелия-4, примерно на порядок уменьшить величину скорости охлаждения.

В эксперименте по исследованию теплоемкости 1D цепочек N_2 в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ вакуумная камера калориметра была заполнена при комнатной температуре $3.81 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ моль азота. Химическая чистота N_2 была 99.997% ($\text{O}_2 \leq 0.003\%$). Оценка количества азота, необходимого для образования по одной цепочке молекул азота в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ, была сделана предварительно в рамках геометрической модели описанной выше и предполагая, что расстояние между молекулами азота в 1D цепочках равно $\sigma_{\text{N}_2} = 3.994 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию между ближайшими соседними молекулами в Pa3 решетке твердого азота при $T=0 \text{ K}$ [209].

Из изотерм адсорбции азота на связках з-ОУНТ при $T = 77 \text{ K}$ [85] следует, что при насыщении связок азотом с $N_{\text{adsorbat}}/N_C = 0.007$, давление газообразного азота над сорбентом составляет 10^{-4} Torr . В случае изотермы адсорбции азота при температуре 60 K давление газообразного азота будет примерно на порядок меньше (10^{-5} торр). Охлаждение калориметра с помощью продувки гелиевого криостата газом гелия-4 было выполнено за 5 часов от 90 K до температуры 60 K. Затем, в гелиевый криостат, был залит жидкий гелий. После заливки жидкого гелия в наружный гелиевый криостат, остатки газообразного азота (около 10^{-5} торр), находящегося в трубке вакуумной камеры калориметра, сконденсировались на стенки трубки. Количество сконденсированного азота составляло 10^{-9} моль. Таким образом, практически весь азот, находящийся в вакуумной камере калориметра, был адсорбирован связками з-ОУНТ.

В экспериментах по исследованию теплоемкости 1D цепочек Хе для насыщения образца з-ОУНТ было использовано $3,19 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ моль адсорбата, что соответствовало давлению в вакуумной камере 13 торр при комнатной температуре и отношению количества атомов ксенона к атомам углерода в образце $N_{\text{Xe}}/N_C = 0,0055$. При температуре 120 K равновесное

давлении пара над твердым ксеноном [210] 11,5 торр. Химическая чистота ксенона была 99,98% (0,01% N₂, 0,01% Kr). При оценке количества ксенона было предположено, что $\sigma_{Xe} = 4.336 \text{ \AA}$ равно расстоянию между ближайшими соседними атомами в ГЦК решетке кристаллического Хе при $T=0 \text{ K}$ [211].

Из анализа изотермы адсорбции ксенона на связках з–ОУНТ ($T=110 \text{ K}$) [212], следует, что при насыщении связок адсорбатом с $N_{adsorbat}/N_C = 0,0096$, давление газообразного ксенона над сорбентом составляет $7,5 \cdot 10^{-4}$ торр. Уже при 90 K в случае медленного охлаждения практически весь ксенон будет адсорбирован связками з–ОУНТ. Как и в случае с азотом, после достижения температуры 90 K проводилось охлаждение вакуумной камеры продувкой газообразного гелия через гелиевый криостат. Затем, в гелиевый криостат, был залит жидкий гелий. После заливки жидкого гелия в наружный гелиевый криостат остатки газообразного ксенона (менее 10^{-5} торр), находящегося в трубке вакуумной камеры калориметра, сконденсировались на стенки трубки. Масса сконденсированного на стенки калориметра ксенона, как и в случае с азотом, не превышала 10^{-9} моль. Таким образом, практически весь ксенон, находящийся в вакуумной камере калориметра, был адсорбирован связками з–ОУНТ.

2.5 Методика изготовления и предыстория образцов C₆₀ и C₆₀–CH₄

Исследуемый образец C₆₀ имел форму цилиндра с размерами: диаметр 10 мм и высота около 6 мм. Образец изготовлен прессованием порошка фуллерита C₆₀ давлением около 0,1 ГПа в Umea университете (Швеция). Порошок C₆₀ для приготовления образцов был изготовлен фирмой Term USA (Беркли, США). Чистота образца фуллерита C₆₀ составляла 99,99 %. Характерный размер зерен равен 0,1 – 0,3 мкм. Рамановский анализ показал отсутствие следов растворителя в пределах точности методики (0,1 % массы). Из проведенных при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции исследований известно, что параметр решетки (ГЦК структуры) $a=14,17 \text{ \AA}$. Процедура компактирования порошка была выполнена на воздухе в течение не более 15 минут. Для полного насыщения образца кислородом

необходимо несколько сотен часов [132]. После последовательного уплотнения порошка давлением образец был немедленно перенесен в стеклянную пробирку и динамически вакуумирован при давлении 10^{-6} Торр в течение приблизительно 16 часов. Наконец, образец был герметизирован в стеклянной затемненной ампуле в вакууме 10^{-6} Торр и находился в этом состоянии в течение 3 месяцев до начала дилатометрических измерений [115]. После окончания дилатометрических измерений, образец длительное время находился в затемненной стеклянной ампуле в условиях вакуума. Непосредственно перед калориметрическими исследованиями, образец для удаления возможных газовых примесей был нагрет до 450°C в условиях динамического вакуумирования при давлении не более 10^{-4} торр.

Для создания образцов $(\text{CH}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$ и $(\text{CD}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$ использовался порошок C_{60} высокой чистоты (99,99%) с размером зерен около 0,1 мм изготовленный компанией SES (USA). Порошок фуллерита C_{60} насыщался газовыми примесями под давлением порядка 200 МПа и температуре 575°C в течение 36 часов в Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO, Австралия). Концентрация примеси в этих образцах определялась при помощи термического гравиметрического анализа (ТГА) выполненного в ANSTO. ТГА анализ был выполнен на Setaram TAG 24. Измерения стехиометрического состава проводились при температурах позволяющих выход газов из решетки фуллерита. В исследованных нами образцах растворов $(\text{CH}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$ и $(\text{CD}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$ согласно данным такого анализа было заполнено до 50 % октаэдрических полостей молекулами CH_4 и CD_4 , соответственно.

Поликристаллические образцы были изготовлены прессованием порошка в цилиндрической матрице при эффективном давлении между 0,5 – 1 ГПа в течение 30–45 минут. Матрица состояла из внутреннего кольца с цилиндрическим внутренним каналом и конической внешней поверхностью. Внешний цилиндр, в который вставлялась матрица, был изготовлен из прочной стали, выдерживающий большое давление. Внутреннее кольцо состояло из четырех секций. После прессования образца коническая внутренняя часть

матрицы с образцом осторожно вынимались из внешнего кольца, а затем удалялись четыре секции внутреннего кольца. Такая конструкция обеспечивала максимальное сохранение целостности образца при его извлечении из матрицы. Пуансон был также изготовлен из прочной стали. Компактирование насыщенного газами порошка C_{60} проводилось в Umea University (Швеция). Исследуемые образцы имели форму цилиндра диаметром 10 мм и высотой около 8 мм. Для изготовления гомогенных цилиндрических образцов форму матрицы необходимо было заполнять в десять или более приемов, при этом каждый раз производилось формование порошка до того, как засыпалась следующая порция. Извлекался образец из матрицы предельно бережно и аккуратно, поскольку любая неосторожность могла привести к его разрушению. При пересылке из Швеции (Umea университет) для дальнейших исследований во ФТИНТ образцы были обернуты тефлоновой пленкой и помещены между двумя тефлоновыми цилиндрами в стеклянные ампулы. Для того, чтобы избежать деформаций образца, пустые места внутри ампул были заполнены ватой.

Концентрация CD_4 измеренная с использованием низкотемпературного вакуумного десорбционного газоанализатора, после окончания измерений теплоемкости, равнялась $n \approx 40$ мол %. При определении концентрации дейтерометана образец фуллерита подвергался ступенчатому нагреванию до $450^\circ C$. При этом десорбируемые из образца газы конденсировались на поверхность охлаждаемую жидким гелием. После завершения процесса десорбции, выполнялся пошаговый нагрев на несколько градусов полученного конденсата, в ходе которого происходило пофракционное испарение газов из сконденсированной смеси в калиброванный объем, находящийся при комнатной температуре. Исходя из температуры испарения газа и равновесного давления паров, определялся химический состав конденсата. Основываясь на величине давления в калиброванном объеме, определяемой при помощи высокоточного емкостного преобразователя давления, рассчитывалось количество газообразного вещества. Такая методика позволила определить

количество десорбированного из образца дейтерометана с погрешностью, не превышающей 6%. Концентрация других газов в образце $(\text{CD}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$ пренебрежимо мала. Мы приняли, что в исследованных нами образцах растворов $\text{CH}_4\text{-C}_{60}$ и $\text{CD}_4\text{-C}_{60}$ концентрации молекул CD_4 и CH_4 составляют 40 мол %.

Массы образцов $\text{CH}_4\text{-C}_{60}$ ($874,23 \pm 0.05$ мг), $\text{CD}_4\text{-C}_{60}$ ($656,68 \pm 0.05$ мг) и C_{60} ($586,48 \pm 0.05$ мг) были определены взвешиванием на аналитических весах. Взвешивание, монтаж образцов в калориметр и герметизация вакуумной камеры занимали несколько часов. Затем вакуумная камера калориметра была несколько раз промыта чистым газообразным азотом, и в течение 14 часов каждый из образцов находился в динамическом вакууме при комнатной температуре. Остаточное давление азота в вакуумной камере составляло несколько мТорр. Охлаждение калориметра от комнатной температуры до 5 К осуществлялось по проводам без использования газообразного гелия в качестве теплообменного газа и занимало 8 ч. Для охлаждения калориметра от 5 до 1,4 К и установления стационарного температурного хода $10^{-3} - 10^{-4}$ К/мин, требовалось около 10 часов. Было выполнено несколько серий измерений. Результаты измерений совпадают в пределах погрешности измерений.

Погрешность измерений теплоёмкости твердого раствора $(\text{CH}_4)_{0.40}\text{C}_{60}$ составляла $\pm 15\%$ при $T=1,5$ К, $\pm 4\%$ при $T=2$ К и около $\pm 2\%$ при $T=4$ К.

РАЗДЕЛ 3

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СВЯЗОК ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Низкотемпературные экспериментальные значения теплоемкости связок закрытых одностенных углеродных нанотрубок (з-ОУНТ) систематически отличаются в несколько раз при гелиевых температурах и на 30 – 50% в интервале температур 20 – 120 К [46, 57–60].

Расхождения между результатами работ [46, 57–60] обусловлены как экспериментальными погрешностями, так и тем, что в разных экспериментах использовались образцы, полученные различными способами. В зависимости от способа получения нанотрубок образцы отличаются распределениями нанотрубок по диаметрам и хиральности, количеством нанотрубок в связках, а также количеством катализатора в образце. В работах [58, 59] установлено, что теплообменный гелий приводит к увеличению теплоемкости образца.

Таким образом, отсутствие надежных данных о теплоемкости связок з-ОУНТ не позволяло однозначно судить о проявлении влияния размерности системы на характер поведения теплоемкости связок з-ОУНТ, описать с помощью теоретических моделей эксперимент, а также сопоставить данные о теплоемкости и тепловом расширении связок з-ОУНТ. Указанные задачи стимулировали проведение экспериментального исследования теплоемкости связок з-ОУНТ.

3.1. Влияние чистоты образцов и структурных особенностей связок з-ОУНТ на их низкотемпературную теплоемкость.

Наш образец был приготовлен в университете Umea (Швеция) в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2, из порошка связок нанотрубок, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD метод). Порошок содержал более 90 весовых % связок з-ОУНТ, другие аллотропные формы углерода (фуллериты, многостенные нанотрубки и

аморфный углерод) и около 2.9 вес.% кобальтового катализатора. Средний диаметр нанотрубок составлял $D = 1,1$ нм, средняя длина связок нанотрубок $L = 15$ мкм. Количество нанотрубок в связках, согласно оценке выполненной из снимков ПЭМ с высоким разрешением, составляет 100 – 150.

Температурная зависимость теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ нашего образца связок з–ОУНТ [1] представлена на рисунке 3.1. На этом же рисунке для сравнения приведены литературные данные [46, 57–60]. Измерения выполнены в интервале температур 2 – 120 К на адиабатическом калориметре [123], который описан в разделе 2. На этом же рисунке для сравнения и анализа приведены литературные данные [46, 57–60].

Отметим, что вклад образца в суммарную теплоёмкость калориметра с образцом составлял 75% при $T = 2$ К, 60% при 4 К, 40% при 10 К и около 30% в диапазоне температур 20 – 120 К. Погрешность измерений теплоемкости образца связок ОУНТ в нашем эксперименте составляла 18% при 2 К; 2% при 5 К и уменьшалась до 1% при повышении температуры до 120 К.

С использованием выражения $\Delta C = C_p - C_v = \beta^2 VT / \chi_T$ нами сделана оценка разности между величинами теплоёмкости при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_v) образца связок з–ОУНТ при температуре 120 К. При оценке были использованы данные о молярном объеме $V = 9 \cdot 10^{-6}$ м³/mol [216] и изотермической сжимаемости $\chi_T = 2.7 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹ [217]. Поскольку данные о коэффициенте объемного теплового расширения β связок з–ОУНТ отсутствуют, мы предположили, что $\beta \approx 3\alpha_r = 9 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, где α_r - экспериментальные значения коэффициента радиального теплового расширения [93]. Величина ΔC составляет $\approx 1,6$ % от теплоемкости образца. При дальнейшем анализе можно считать, что $C_p \approx C_v$.

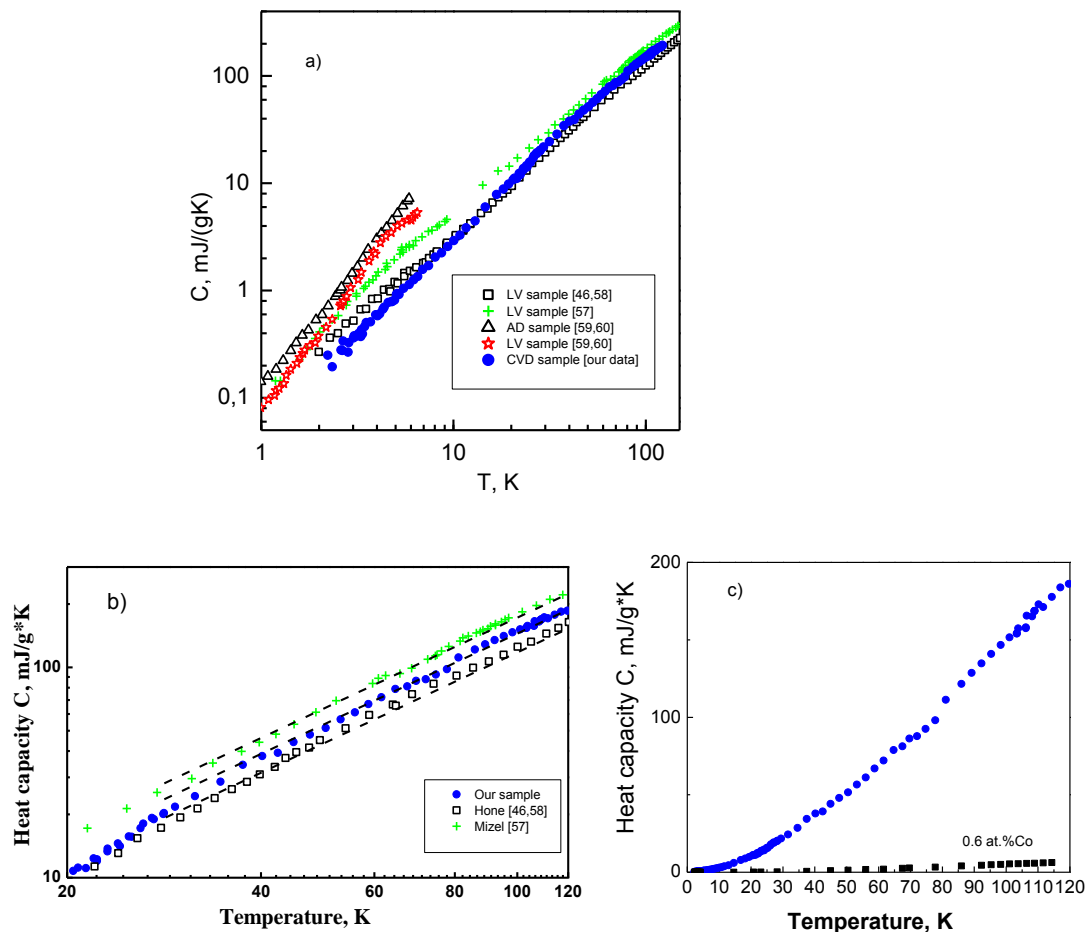


Рис. 3.1. Температурная зависимость удельной теплоемкости связок одностенных углеродных нанотрубок: а) наши данные (●) [1] и литературные данные [46,57–60] в координатах $\lg\text{-}\lg$ в интервале 1 – 120 К, б) $\lg\text{-}\lg$ в интервале 20 – 120 К, в) наши данные теплоемкости з–ОУНТ (кружки), 2,9 вес.% Со катализатора (квадраты) в интервале 0 – 120 К.

Во всем температурном интервале исследований кривая теплоемкости монотонно возрастает с температурой. В температурном интервале 30 – 120 К (см. Рис. 3.1 б) наши результаты систематически выше данных [46] на 20 – 28 % и ниже данных [57] на 10 – 18 %. Отметим, что в этой области температур результаты настоящей работы и работ [46, 57] совпадают с точностью до множителя (1 – эта работа, 0,86 [57], 1,24 – [46]). Ниже 20 К данные работ [46, 57–60] лежат систематически выше наших значений теплоемкости и при гелиевых температурах отличаются в несколько раз.

Одной из возможных причин более высоких значений теплоемкости образцов в работах [46, 57–60] может быть экспериментальная погрешность измерений. Погрешности, обусловленные экспериментальными особенностями калориметрических установок, связаны с тем, что в работах [46, 57–60] охлаждение калориметра осуществлялось с использованием теплообменного газа гелия. Присутствие даже малых количеств гелия в калориметрической ячейке может приводить к увеличению погрешностей измерений при температурах ниже 20 К [58, 59]. В работе [58] было обнаружено, что величина теплоемкости возрастает больше, чем в 2 раза при температурах около 10 К, в случае недостаточно тщательной откачки гелия из калориметрической ячейки.

К расхождениям между экспериментальными кривыми теплоемкости приводит также различное содержание нанотрубок в образцах и присутствие других примесей. Особенности структуры, гомогенность и чистота нанотрубок существенно зависят от методики синтеза и степени очистки образца. Материалы, содержащие нанотрубки, синтезированные различными методами, или одним и тем же методом, но при небольших отличиях условий синтеза, существенно отличаются по геометрическим размерам, количеству нанотрубок в связках, концентрации других наноструктур углерода и металлических катализаторов.

В нашем образце было около 2,9 вес.% кобальтового катализатора. Вклад C_0 катализатора в суммарную теплоемкость нашего образца не превышал 4% (см. рис. 3.1с). Содержание катализаторов в образцах в работах [46, 57–60] было от 1,7 до 3,3 раз выше, чем в нашем образце. Информация о методах измерений теплоемкости, температурных областях измерений, способах получения порошков, характеристиках нанотрубок и связок з-ОУНТ, а также о составе образцов представлена в таблице 3.1.

Для получения образцов в работах [46, 57–60] использовались порошки з-ОУНТ, полученные методом лазерного испарения (ЛИ) и дугового разряда (ДР). Измерения теплоемкости в области температур 0,1 – 7 К связок одностенных углеродных нанотрубок, представленные в работе [60], были

выполнены на образце, изготовленном из порошка нанотрубок, полученного методом электродугового разряда ДР [213]. Метод электродугового разряда (ДР) заключается в получении углеродных нанотрубок в плазме дугового разряда на таких же технологических установках, как и для получения фуллеренов. Однако, при этом, используются другие режимы горения дуги: более низкая плотность тока дугового разряда, более высокое давление (~ 500 торр), катод большего диаметра. В отличие от метода получения фуллеренов, графитовые электроды не соприкасаются между собой, а находятся на некотором расстоянии друг от друга во время горения дуги.

Таблица 3.1. Методы измерения теплоемкости, температурные области измерений, способы получения порошков, характеристики нанотрубок и связок з–ОУНТ, состав образцов [46, 57–60].

Образцы	Наш	Hone [46, 58]	Mizel [57]	Lasjaunias [59, 60]	
Производство	«Cheap Tubes», USA	«tubes@rice», USA	Rice University, USA	Rice University, USA	Montpellier, France
Метод получения	Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)	Лазерное испарение (ЛИ)	Лазерное испарение (ЛИ))	Лазерное испарение (ЛИ)	Метод дугового разряда (ДР)
Средний диаметр нанотрубки, нм	1.1	1.25	1.3	1.4	1.4
Количество нанотрубок	Более 90 вес. %	–	70–90 вес. %	70–90 вес. %	70–90 вес. %
Количество катализатора	Co (0.60 at. %)	Co/Ni (2 at. %)	Co/Ni (1.2 at. %)	Co/Ni (2 at. %)	Ni (0.5 at %) Y (0.5 at %)
Количество нанотрубок в связке	100 – 150	40 – 50	100 – 500	30 – 100	20 – 30
Методика измерения теплоемкости	Адиабатическая калориметрия	Метод термической релаксации	Метод термической релаксации	Метод термической релаксации	Метод термической релаксации
Масса образца, мг	716,0±0,05	9,5 и 2,5	10–20	45	90
Температурный интервал, К	2 – 120	2 – 300	1– 200	0,1 – 6	0,1 – 6

В работе [60] исследована теплоемкость образца синтезированного методом ДР в гелиевой атмосфере при давлении около 660 торр. Ток дуги составлял 100 А, а напряжение между графитовыми электродами 30 В. Образец содержал от 70 % до 90 % связок з-ОУНТ, другие формы углерода, а также катализаторы Ni (0,5 ат. %) и Y (0,5 ат. %) с общим количеством 1 ат.%. Средний диаметр нанотрубок 1,4 нм.

Результаты измерений теплоемкости образцов одностенных углеродных нанотрубок полученных методом лазерного испарения представлены в работах [46, 57–60]. Суть метода ЛИ заключается в термическом распылении графитового стержня, с последующим осаждением продуктов синтеза на охлаждаемую поверхность приемника, расположенного за стержнем. Отличительной особенностью лазерного метода получения УНТ является высокая чувствительность характеристик синтезируемых нанотрубок к параметрам лазерного облучения. В частности, распределение УНТ по диаметрам сильно зависит от длительности импульса и пиковой интенсивности лазерного облучения [214, 215], что позволяет производство УНТ с заданными структурными параметрами. К недостаткам метода, как и в случае метода дугового разряда, следует отнести его относительно невысокую производительность и высокую стоимость получения нанотрубок.

Все образцы ЛИ в работах [46, 57–60] были получены в Rice University. Средний диаметр нанотрубок в работе [57] – 1,3 нм. Количество нанотрубок в связке ~100. Образец содержал от 70 % до 90 % связок ОУНТ, другие формы углерода, а также 1,2 ат.% катализаторов Co/Ni. В работах [46, 58] измерена теплоемкость образца, который был получен при лазерном синтезе в печи при температуре $T = 1200$ К. Средний диаметр нанотрубок – 1,25 нм. Образец связок з-ОУНТ содержал 2 % Co/Ni катализатора. Вклад катализатора в суммарную теплоемкость образца не превышал 20 % при температурах ниже 120 К [46]. Образцы, на которых была измерена теплоемкость в работах [59, 60], были получены при температуре $T = 1100$ К и содержали около 2 ат.% Co/Ni катализатора. Средний диаметр нанотрубок – 1,4 нм. Связки с диаметром

10 - 13 нм состояли из 30 – 50 нанотрубок, а в связках с диаметром около 20 нм количество нанотрубок в связке до 100.

В теоретических работах [50, 53] показано, что при температурах ниже 10 К для изолированных нанотрубок различной хиральности теплоемкость существенно отличается. В эксперименте [60] один из исследуемых образцов содержал связки з–ОУНТ, полученные методом ДР. В работе [201] установлено, что в связках з–ОУНТ, полученных таким способом, концентрация нанотрубок конфигурации «зигзаг» (m,0) меньше, чем в связках з–ОУНТ, полученных CVD методом (как в случае нашего образца). Авторами [53] теоретически показано, что в области температур ниже 20 К теплоемкость ансамбля изолированных нанотрубок конфигурации «зигзаг» (m,0) меньше, чем теплоемкость нанотрубок конфигурации «кресло» (n,n). Это может быть одной из причин более низких значений теплоемкости в нашем эксперименте по сравнению с результатами эксперимента [60].

Таким образом, теплоемкость связок з–ОУНТ зависит от диаметра, хиральности нанотрубок, а также от количества нанотрубок в связках [47, 50, 51, 53]. Расхождения между величинами теплоемкости образцов, обусловленные указанными параметрами, увеличиваются при низких температурах. В нашем эксперименте содержание связок з–ОУНТ в образце больше, чем в работах [46, 57–60] (см. табл. 3.1).

Представляет интерес проанализировать влияние вкладов примесей других аллотропных форм углерода (графита, аморфного углерода и т.д.) в теплоемкость макроскопических образцов связок з–ОУНТ. Сопоставление температурных зависимостей теплоемкости связок нанотрубок [1], графита [46], и графена [46], а также ансамблей изолированных з–ОУНТ (5,5) [50] и з–ОУНТ (10,10) [50] приведено на рис. 3.2.

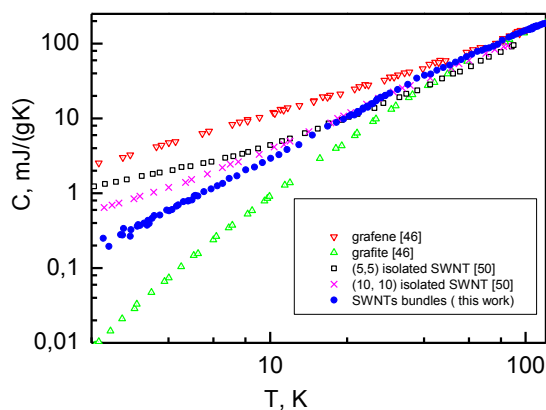


Рис. 3.2 Сопоставление экспериментальных результатов теплоемкости связок з–ОУНТ (эта работа) [1], и рассчитанных значений теплоемкости графита [46], графена [46], ансамблей изолированных ОУНТ (5,5) [50] и ОУНТ (10,10) [50].

Структурные особенности различных форм углерода тесно связаны с характером связи между атомами в них, что проявляется в их энергетических спектрах. Из рисунка 3.2 видно, что отличие структуры приводит к отличию зависимостей теплоемкости аллотропных форм углерода ниже 30 К. При температурах выше 30 К влияние структурных особенностей различных форм углерода на величину и характер поведения теплоемкости является более слабым.

3.2. Влияние размерности на фононную теплоемкость связок з–ОУНТ.

Согласно теоретическим расчетам [47] при низких температурах (вплоть до 0 К) фононный вклад в теплоемкость изолированных ОУНТ на несколько порядков больше электронного, поэтому при дальнейшем анализе мы будем полагать вклад электронов в теплоемкость пренебрежимо малым.

Наши экспериментальные значения удельной теплоемкости связок з-ОУНТ в координатах C/T от T показаны на рис. 3.3. Вставка рис. 3.3 демонстрирует низкотемпературный участок. На рис. 3.3 видно, что вблизи температур 5 К, 36 К, 80 К и 110 К (указанных стрелками) на кривой C/T имеются особенности в виде изломов. В температурном интервале 60 – 80 К на кривой C/T наблюдается скачок. Фононный вклад в теплоемкость определяется

плотностью состояний фононов (ПСФ). Наблюдаемые относительно небольшие аномалии в характере поведения удельной теплоемкости $C(T)$ свидетельствуют о наличии особенностей на кривой $g(E)$ фононной плотности состояний связок 3–ОУНТ.

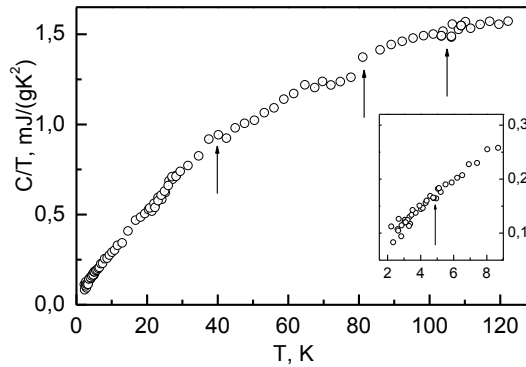


Рис. 3.3 Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости связок 3–ОУНТ в координатах C/T от T .

Плотности состояния фононов (ПСФ) рассчитанные для графена (штрих-пунктирная кривая) [218], графита (пунктирная кривая) [58] и ансамбля изолированных ОУНТ хиральности (10,10) (сплошная кривая) [58, 218] показаны на рисунке 3.4. Фононная плотность состояний для графита и графена была также рассчитана в работах [219–221]. Из расчета И. А. Господарева и соавт. [221] следует, что фононная плотность состояний тонкой пленки графита, состоящей из двух графеновых монослоев (биграфен) g_{bg} имеет характерный двумерный вид ($g_{bg}(\omega) \sim \omega$) выше некоторой частоты ω^+ . Ниже этой частоты в отличие от графена (рис. 3.3а) [218] для биграфена наблюдается излом и g_{bg} биграфена стремится в ноль (рис. 3.3б). Видно, что ПСФ изолированных ОУНТ, вследствие их квазиодномерной структуры (1D) значительно отличается от ПСФ для графена, биграфена и графита. ПСФ для изолированных 3–ОУНТ имеет вид подзон разделенных одномерными сингулярностями. Приближенное положение первой оптической (при $q=0$, где q – волновой вектор) подзоны определяется соотношением $E_{sub} \approx h\nu/R$. [47], где ν – скорость фонона, E_{sub} – значение энергии первой оптической подзоны, R – радиус нанотрубки 3-ОУНТ.

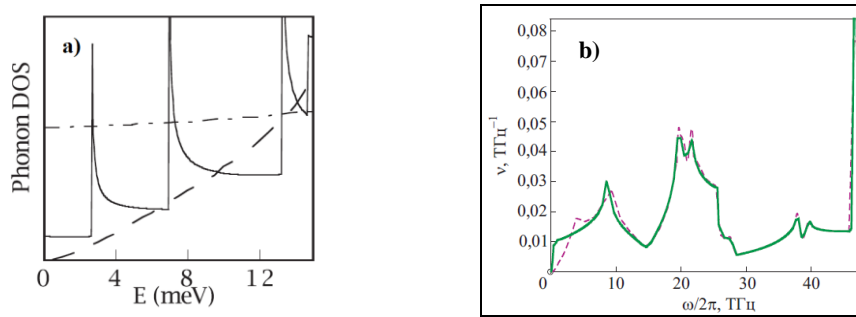


Рис. 3.4. а) Рассчитанные значения плотности состояния фононов графена (штрихпунктирная кривая) [218], графита (пунктирная кривая) [58] и ансамбля изолированных z -ОУНТ хиральности (10,10) (сплошная кривая) [58, 218]. б) Фононная плотность состояний: тонкой пленки графита, состоящей из двух графеновых монослоев (сплошная кривая), графита (пунктирная кривая) [221].

Согласно теоретическим расчетам [58, 218] на кривой ПСФ изолированных z -ОУНТ (10,10) $g_{sw}(E)$ 1-я и 2-я сингулярности находятся вблизи значений энергий 2,7 мэВ (30 К) и 7 мэВ (81 К), соответственно. В области энергий меньше 2,7 мэВ для изолированных трубок хиральности (10,10) $g_{sw}(E)$ не зависит от энергии E (см. рис. 3.4). Поэтому, при низких температурах теплоемкость ансамбля изолированных углеродных нанотрубок хиральности (10,10) должна быть пропорциональна температуре ($C_{sw}(T) \sim T$). При этом доминирует вклад акустических мод. С увеличением температуры происходит заселение первой оптической подзоны $g_{sw}(30\text{К})$ и теплоемкость описывается зависимостью $C_{sw}(T) \sim T^n$, $1 < n \leq 2$. В работах [47, 48] теоретически показано, что температура перехода T_C от зависимости $C_{sw}(T) \sim T$ к $C_{sw}(T) \sim T^n$, $1 < n \leq 2$ для ансамбля изолированных одностенных углеродных нанотрубок повышается с уменьшением диаметра нанотрубок. Эта температура определяется, как $T_C \approx E_{sub}/6k_B$, где k_B – постоянная Больцмана [52]. При изменении хиральности от (10,10) к (5,5) температура T_C возрастает от ≈ 3 К до $T_C \approx 7$ К.

Из рисунка 3.2. видно, что ниже 20 К кривая теплоемкости для z -ОУНТ хиральности (5,5) лежит систематически выше кривой в случае хиральности (10,10). Ниже 20 К с понижением температуры монотонно увеличивается

превышение величин теплоемкости для ансамблей изолированных одностенных углеродных нанотрубок (5,5) и (10,10) [50] над экспериментальными данными.

Различия в величинах и характере поведения экспериментальной кривой теплоемкости $C(T)$ связок з-ОУНТ и теоретической кривой $C_{sw}(T)$ ансамбля изолированных з-ОУНТ хиральности (10,10) ниже 20 К (см. рис. 3.2) свидетельствуют о качественном изменении низкочастотной области $g_{sw}(E)$ изолированных з-ОУНТ при образовании связок. Взаимодействие между нанотрубками приводит к изменениям колебательных мод в нанотрубках и появлению низкочастотных мод между нанотрубками в связках з-ОУНТ [222-224].

Отметим, что в работе [60] экспериментальные данные о теплоемкости образцов связок з-ОУНТ, полученных методами ЛИ и ДР, описываются зависимостью $C(T) \sim T^3$ в температурных интервалах 0,35 – 4,5 К и 0,2 – 1,8 К, соответственно. Однако, экспериментальные результаты работы [57] выше 1 К и результаты работ [46, 58] выше 2 К зависимостью $C(T) \sim T^3$ не описываются. В работах Хоне [46, 58] зависимость $C \sim T$, характерная для квази-1D систем, наблюдается в интервале температур 2 – 8 К.

Наши данные о теплоемкости связок з-ОУНТ в координатах $\lg C$ от $\lg T$ показана на рис. 3.5. Прямыми линиями показаны асимптотики для линейной $C(T) \sim T$ и квадратической $C(T) \sim T^2$ зависимостей теплоемкости. Видно, что в диапазоне температур $2 \text{ К} < T < 5 \text{ К}$ экспериментальная кривая $C(T)$ описывается зависимостью $C(T) \sim T^{1.73}$. Такая зависимость теплоемкости близка к характерной для квазидвумерных систем. В интервале температур $108 \text{ К} < T < 120 \text{ К}$ кривая $C(T)$ описывается зависимостью $C(T) \sim T^{1.2}$, что характерно для квазиодномерных систем. Из анализа данных работы [57] можно сделать вывод, что квазиодномерное поведение теплоемкости связок з-ОУНТ выше 120 К также наблюдается и в случае образца, полученного ЛИ. Отметим, что из теоретического расчета скорости звука для акустических мод следует, что эффективная температура Дебая 1195 К [3, 46].

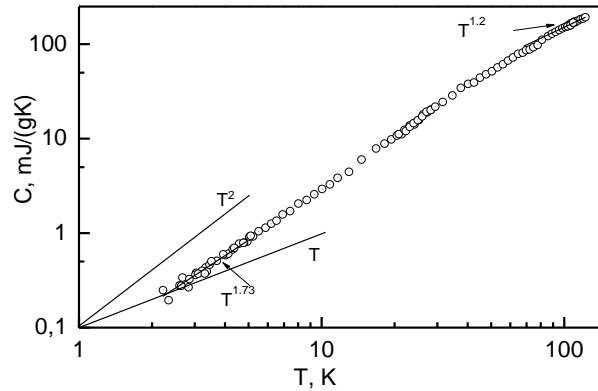


Рис. 3.5 Теплоемкость связок з–ОУНТ представлена в координатах $\lg C$ от $\lg T$.

Зависимость плотности состояния фононов (ПСФ) $g(E)$ связок з–ОУНТ, полученных методами ЛИ и ДР и CVD, исследована в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в широкой области энергий от 0,3 до 225 мэВ [222–224]. Эксперимент в области энергий ниже 15 мэВ выполнен при комнатной температуре [223]. Выше 15 мэВ профили для связок з–ОУНТ $g(E)$ и расчет $g_{sw}(E)$ для ансамбля изолированных одностенных нанотрубок, близки. Ниже 15 мэВ наблюдается качественное различие профилей $g(E)$ и $g_{sw}(E)$. Сингулярность $g_{sw}(0)=\text{const}$, обусловленная проявлением одномерности изолированных з–ОУНТ, вследствие взаимодействия между трубками в связках, исчезает и $g(E) \rightarrow 0$ при $E \rightarrow 0$ [222–224]. Наблюдаемая необычная зависимость $g(E)$ ниже 10 мэВ обусловлена вкладами межтрубных мод в 2D треугольной решетке связки з–ОУНТ и связью внутритрубных возбуждений между ближайшими трубками. В работе [224] экспериментально показано, что в области энергий от 0,3 мэВ до 1,5 мэВ для всех исследованных типов з–ОУНТ в связках наблюдается линейная зависимость $g(E) \sim E$ (рис. 3.6). В этом случае должна наблюдаться квадратичная по температуре $C(T) \sim T^2$ зависимость теплоемкости ниже 4 К.

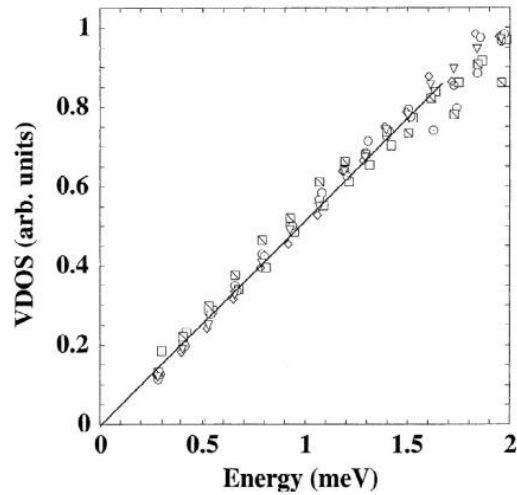


Рис. 3.6 Плотность состояния фононов (ПСФ) связок з–ОУНТ. Линейная зависимость плотности состояния фононов $g(E) \sim E$ наблюдается ниже 2 мэВ для образцов з–ОУНТ, полученных ЛИ, ДР и CVD методами (открытые символы). Прямая линия – аппроксимация линейной зависимости [224].

Анализ показал, что наблюдается корреляция между характеристиками поведения нашей экспериментальной кривой $C(T)$ и кривой $g(E)$, полученной в работах [222–224]. В области температур от 2 К до 5 К наши данные о теплоемкости описываются близкой к квадратичной функцией $C(T) \sim T^{1.73}$. Аномалия на кривой C/T от T около 36 К, по видимому, связана с максимумом на кривой $g(E)$ вблизи энергии 22 мэВ (см. рис. 3.7). Согласно результатам исследований Рамановского спектра, максимум на кривой $g(E)$ вблизи энергии 22 мэВ обусловлен вкладом от «дыхательных» (RBM –мода) колебаний в нанотрубках [224]. Измерения Рамановского спектра и ПСФ выполнены на одном и том же образце. На рисунке 3.7 для сравнения также представлено ПСФ для графита. Видно, что ПСФ связок з–ОУНТ в интервале энергий 0–30 мэВ больше чем ПСФ графита, что объясняет более высокие значения теплоемкости связок з–ОУНТ по сравнению с графитом. Прогиб и скачок на кривой C/T от T в температурном интервале 65 – 80 К, по видимому, обусловлен минимумом $g(E)$ около 35 мэВ [224].

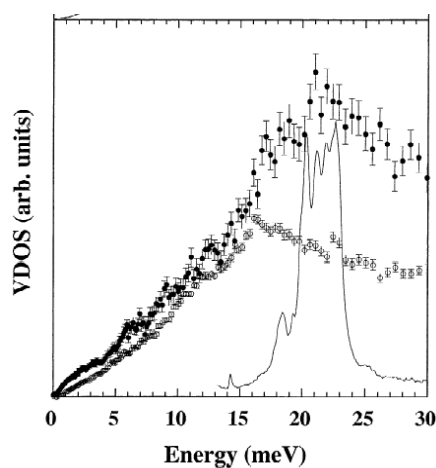


Рис. 3.7 Низкочастотная ПСФ для связок з–ОУНТ, полученных методом ДР (заполненные кружки), и графита (открытые кружки). Сплошная линия – RBM –мода из Рамановского спектра для того же образца связок з–ОУНТ [224].

3.3. Сопоставление теплоемкости и других физических свойств связок з-ОУНТ.

Сопоставление экспериментальных кривых $C(T)$ и $\alpha_R(T)$ представлено на рис. 3.8. Исследования радиального коэффициента теплового расширения $\alpha_R(T)$ [93] связок ОУНТ, ориентированных перпендикулярно оси образца, выполнены в области 2–120 К на образце, который использовался нами для измерения теплоемкости. Масштаб по оси ординат для радиального теплового расширения подобран таким образом, чтобы совместить кривые $C(T)$ и $\alpha_R(T)$. Видно, что кривые $C(T)$ и $\alpha_R(T)$ имеют подобный характер температурного поведения выше 36 К. Однако, ниже 36 К кривые $C(T)$ и $\alpha_R(T)$ расходятся. Отметим, что вблизи 36 К изменение угла наклона кривой $\alpha_R(T)$ больше, чем кривой $C(T)$.

Электропроводность связок ОУНТ в интервале температур 4,2–330 К была исследована в работе [225]. Отметим, что образцы связок з–ОУНТ в измерениях теплоемкости (наша работа), радиального коэффициента теплового расширения [93] и электропроводности [225] были идентичны. На температурной зависимости электропроводности [225] наблюдается смена

характера температурной зависимости в интервале 25 – 36 К. По мнению авторов работы [225], это обусловлено сменой механизма проводимости в системе ориентированных связок з–ОУНТ из состояния жидкости Латтинжера в диэлектрическую фазу Мотта. Согласно работе [224], особенности спектра плотности состояния фононов (ПСФ) могут влиять не только на характер поведения низкотемпературной теплоемкости, но и на характер электропроводности. Таким образом, можно предположить, что особенность вблизи 36 К в случае теплоемкости и радиального коэффициента теплового расширения [93], и смена характера температурной зависимости электропроводности, обусловлены одинаковой причиной. Отметим, что в теоретической работе [226] было показано, что аномалии в теплоемкости УНТ могут возникать из–за рассеяния электронов на примесях и структурных неоднородностях.

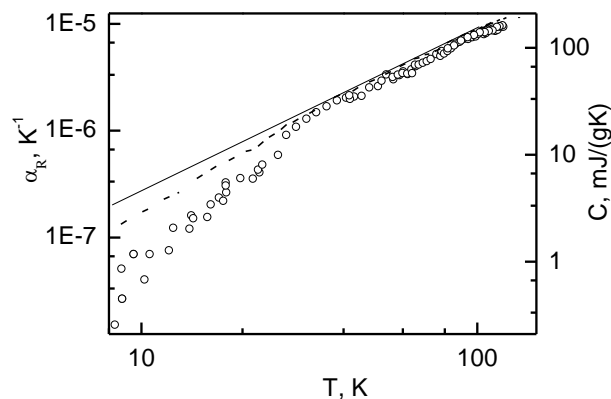


Рис. 3.8. Сопоставление экспериментальных кривых $C(T)$ (- - -) и $\alpha_R(T)$ (o) [93] связок з–ОУНТ, ориентированных перпендикулярно оси образца. Прямая линия – экстраполяция высокотемпературной зависимости $C(T)$ в область ниже 40 К.

Из пропорциональности $C(T)$ и $\alpha_R(T)$ следует, что выше 36 К коэффициент Грюнайзена γ слабо зависит от температуры. Из характера поведения коэффициента Грюнайзена можно судить о фазовых переходах, о мере ангармоничности сил, действующих в твердых телах, об особенностях в характере распределения частот фононного спектра и их изменениях при

приложении давления, что обуславливает интерес к комплексному анализу $C(T)$ и $\alpha_R(T)$ и параметра Грюнайзена связок одностенных углеродных нанотрубок.

Температурная зависимость коэффициента Грюнайзена $\gamma(T)$ в интервале температур 2 – 40 К показана на рисунке 3.9. На вставке показана температурная зависимость $\gamma(T)$ во всем температурном интервале. Расчет $\gamma(T)$ в [1] был выполнен с использованием выражения $\gamma = \beta V / \chi_T C_V$ в рамках предположения, что коэффициент объемного теплового расширения $\beta \approx 3\alpha_R$. В этом расчете были использованы наши данные о теплоемкости, литературные данные о коэффициенте радиального теплового расширения α_R связок 3–ОУНТ [93], а также данных о молярном объеме V [216] и изотермической сжимаемости χ_T [217] изолированных ОУНТ.

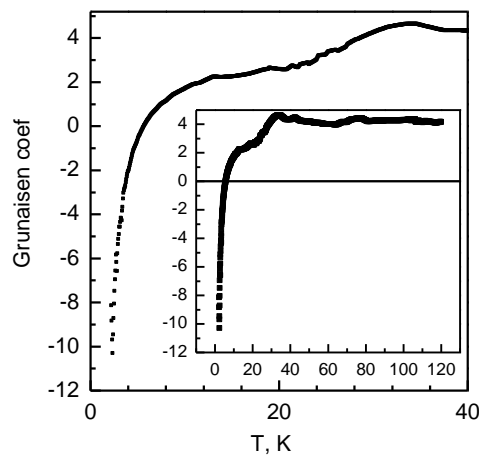


Рис. 3.9 Низкотемпературная зависимость коэффициента Грюнайзена $\gamma(T)$ связок 3–ОУНТ [1] ориентированных перпендикулярно оси образца. На вставке представлена $\gamma(T)$ в области температур 2 – 120 К.

На рис. 3.9 видно, что кривая $\gamma(T)$, как и в случае кривых $C(T)$ и $\alpha_R(T)$, имеет особенность вблизи 36 К. Выше 36 К $\gamma(T)$ практически не зависит от температуры и примерно равен 4, что немного выше, чем в случае криоцисталлов $\gamma \cong 2-3$ [211, 227]. Поскольку $\gamma = -\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V}$, из пропорциональности кривых $C(T)$ и $\alpha_R(T)$ (рис. 3.8) и характера $\gamma(T)$ выше

36 К (рис. 3.9) можно сделать вывод, что частоты фононного спектра жгутов нанотрубок в области энергий соответствующей интервалу температур от 36 К до 120 К изменяются с изменением объема на одну и ту же величину.

Ниже 36 К $\chi(T)$ монотонно уменьшается с понижением температуры и становится отрицательным при $T < 6$ К. Отрицательные значения $\chi(T)$ обусловлены тем, что при температуре ниже 5,5 К величина $\alpha_R(T)$ отрицательна [93]. Такое поведение $\alpha_R(T)$ объясняется вкладом низкочастотных поперечных колебаний в тепловое расширение, который отрицателен для слоистых структур [22] и нанотрубок [228]. Экспериментальная кривая $\chi(T)$ качественно согласуется с теоретическими расчетами [228].

Выводы

Получены новые экспериментальные данные о теплоемкости при постоянном давлении связок одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами (з–ОУНТ) в интервале температур 2–120 К. Проанализировано влияние структурных особенностей связок одностенных углеродных нанотрубок и чистоты образцов на низкотемпературную теплоемкость.

Получена информация о динамике и спектре тепловых возбуждений в связках з–ОУНТ. Впервые показано, что ниже 5 К теплоемкость обусловлена, в основном, низкочастотными возбуждениями между трубками в связках и температурная зависимость теплоемкости ($C \sim T^2$) близка к зависимости характерной для квазидвумерных систем. Этот факт указывает на то, что плотность состояний фононов пропорциональна энергии в низкоэнергетической области спектра. Установлено, что температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ коррелирует с зависимостью плотности состояний фононов от энергии в низкоэнергетической области спектра, определенной в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Показано, что в интервале от 105 до 120 К температурная зависимость теплоемкости ($C \sim T$) близка к зависимости характерной для квазиодномерных систем.

Выполнен анализ экспериментальных результатов теплоемкости $C(T)$ и радиального коэффициента теплового расширения $\alpha_r(T)$ связок з–ОУНТ, ориентированных перпендикулярно оси образца в интервале температур 2 - 120 К. Установлено, что кривые $C(T)$ и $\alpha_r(T)$ имеют подобный характер при температурах выше 30 К. Вблизи 36 К на кривых $C(T)$, $\alpha_r(T)$ и $\gamma(T)$ наблюдается особенность. Выше 36 К коэффициент Грюнайзена практически не зависит от температуры ($\gamma \approx 4$). Из этого факта следует, что в области энергий в которой частоты фононного спектра связок нанотрубок вносящие доминирующий вклад в интервале температур от 36 К до 120 К изменяются с изменением объема на одну и ту же величину. Ниже 36 К γ монотонно уменьшается с понижением температуры и становится отрицательным при $T < 6$ К, что обусловлено отрицательным вкладом низкочастотных поперечных колебаний в тепловое расширение.

РАЗДЕЛ 4

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОДНОМЕРНЫХ ЦЕПОЧЕК АДсорБАТА КСЕНОНА И АЗОТА В КАНАВКАХ СВЯЗОК 3–ОУНТ

В связках 3–ОУНТ места адсорбции (межтрубные каналы IC, канавки G на внешней поверхности и внешняя поверхность связок OS), различаются между собой как геометрическими размерами, так и энергиями связи [68, 85, 87], что приводит к зависимости удельных теплоемкостей адсорбатов от степени заполнения связок.

В работе [100] выполнены исследование теплоемкости адсорбированного связками 3–ОУНТ неона в интервале 1,8 – 19 К, в котором концентрация Ne варьировалась от 0,015 до 1,14 монослоя на внешней поверхности связок 3–ОУНТ. Для одной из исследованных концентраций в интервале температур 2 – 4 К экспериментальные значения удельной теплоемкости Ne имеют одинаковый порядок величины с рассчитанной удельной теплоемкостью для 1D цепочек Ne [99]. Выше 4 К расхождение между экспериментальной и теоретической кривыми увеличивалось. Следует отметить, что атомы Ne, так же как и He, кроме G, по-видимому, могут адсорбироваться в IC позиции [68, 207].

Таким образом, до наших измерений не было надежных экспериментальных данных о теплоемкости 1D цепочек адсорбатов в канавках на внешней поверхности связок 3–ОУНТ. В данном разделе настоящей диссертационной работы представлены результаты калориметрических исследований 1D цепочек ксенона и азота в канавках связок 3–ОУНТ выполненные с целью получения информации о динамике фононов, о процессах распада 1D цепочек ксенона, а также о вкладе вращательных степеней свободы азота в теплоемкость. Калориметрические исследования 1D цепочек адсорбатов Xe и N₂ в канавках связок 3–ОУНТ выполнены впервые.

4.1 Теплоемкость 1D цепочек атомов Хе

Выбор Хе для получения и калориметрических исследований 1D цепочек в канавках связок 3–ОУНТ был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, атомы ксенона имеют больший газокинетический диаметр и большую массу, чем другие инертные газы. Они не проникают в межтрубные каналы IC в связках [70], поэтому доступными для сорбции позициями являются канавки и внешняя поверхность. Во-вторых, атомы ксенона в первую очередь будут адсорбироваться в канавках, так как энергия связи атомов Хе в них больше, чем на внешней поверхности [62, 66]. Подобрав необходимую концентрацию Хе, можно заполнить (в основном) только внешние канавки 1D цепочками адсорбата. В-третьих, ксенон является идеальным веществом для тестирования высокотемпературных свойств криокристаллов, в частности для определения энтропии и энтальпии образования одиночных вакансий [229]. В случае Хе, температурный интервал между температурой Дебая $\theta_0 = 64$ К (при которой фононная теплоемкость близка к классическому пределу $C_V = 3R$) и температурой тройной точки $T_{mp} = 161$ К большой, по сравнению с другими инертными газами (например, для неона $\theta_0 = 75$ К, а $T_{mp} = 24$ К) [210]. Можно ожидать, что и в случае 1D цепочек ксенона интервал температур между T_0 (T_0 – температура, при которой начинается разрушение цепочки) и температурой Дебая будут также большими.

Отметим также, что Хе используется в автомобильной промышленности [62] и в лазерных технологиях, что является дополнительным стимулом для поиска новых и более эффективных способов его дистилляции. Получение этого инертного газа осуществляется в несколько последовательных этапов в процессе его отделения от других компонентов воздуха. На последнем этапе смесь Kr и Хе разделяют на отдельные компоненты при температурах жидкого азота, что осуществимо из-за разницы между давлениями паров Kr и Хе [62]. Благодаря своей уникальной структуре связки одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) являются перспективным материалом, который можно использовать при разделении газовых смесей [230, 231].

Поскольку такое разделение наиболее эффективно, когда атомы или молекулы адсорбата формируют 1D цепочки расположенные в канавках на внешней поверхности связок з–ОУНТ [230, 231], это исследование имеет не только фундаментальную, но и практическую ценность.

Методика получения 1D цепочек адсорбатов в канавках связок з–ОУНТ подробно описана в разделе 2. Схематическое изображение 1D цепочек в канавках на внешней поверхности связок показано на рисунке 4.1.

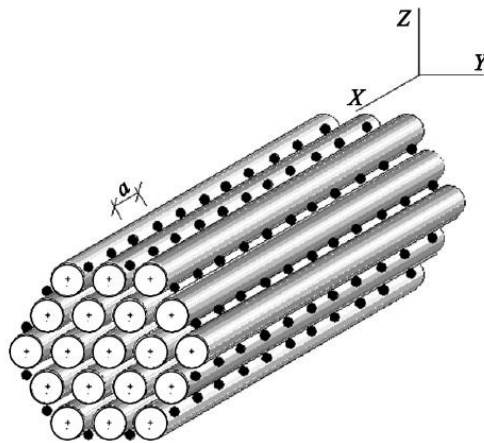


Рис. 4.1 Схематическое изображение одномерных цепочек атомов Xe адсорбированных в канавках на внешней поверхности связок нанотрубок с закрытыми концами. a – расстояние между ближайшими атомами ксенона в цепочке.

Температурные зависимости суммарной теплоемкости C_{ad+Xe} (калориметра и образца связок нанотрубок с адсорбированными 1D цепочками Xe) и теплоемкости адденды C_{ad} (калориметра вместе с трубками без газовой примеси) показаны на рисунке 4.2 в температурном интервале от 2 до 85 К. На вставке приведена теплоемкость ниже 5 К. Был обнаружен гигантский эффект увеличения теплоемкости связок з–ОУНТ с адсорбированной примесью при низких температурах. При $T = 2,6$ К отношение $(C_{ad+Xe} - C_{ad})/C_{ad} \approx 160\%$. Небольшое количество ксенона (5–6 атомов Xe на 1000 атомов углерода) приводит к значительному возрастанию теплоемкости также и при более

высоких температурах $(C_{ad+Xe}-C_{ad})/C_{ad} \approx 20\%$ при 30 К $\approx 12\%$, при 55 К и $\approx 5\%$ при 85 К, соответственно.

Вклад атомов ксенона C_{Xe} в суммарную теплоемкость C_{ad+Xe} был выделен вычитанием теплоемкости C_{ad} . Случайная ошибка в определении C_{Xe} составляла $\pm 20\%$ при 2,2 К, $\pm 5\%$ в температурном интервале 10–30 К, $\pm 8\%$ при 55 К и увеличивается до $\pm 15\%$ при 85 К. Систематическая ошибка обусловлена главным образом неопределенностью количества трубок в связках 3–ОУНТ.

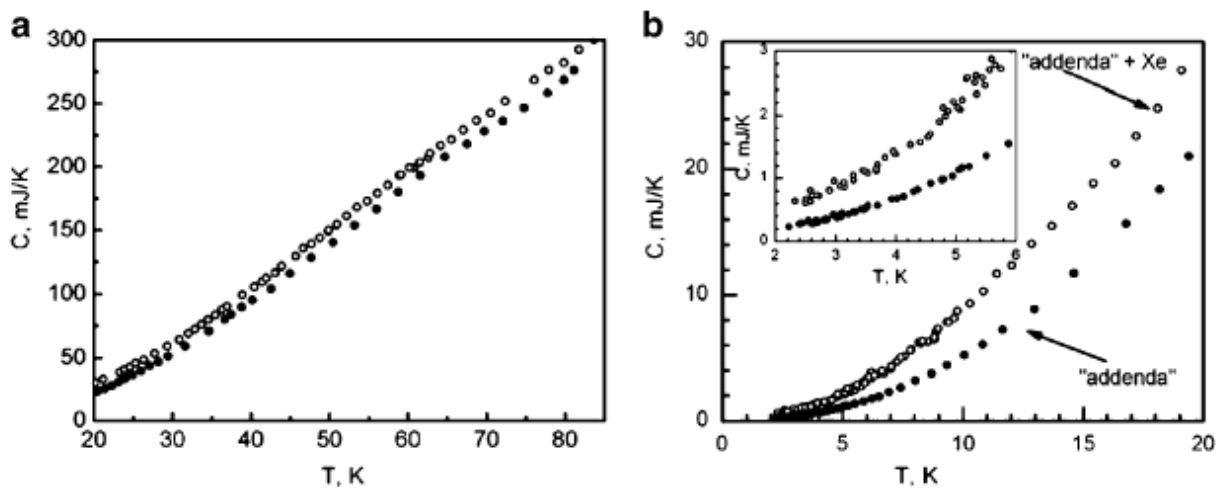


Рис. 4.2 Экспериментальные значения суммарной теплоемкости C_{ad+Xe} и теплоемкости C_{ad} .

Теплоемкость 1D цепочек атомов ксенона при постоянном давлении $C_{Xe}(T)$ показана на рис. 4.3 в координатах $C_{Xe}(T)/R$, где R – универсальная газовая постоянная. Теоретическая кривая $C_V(T)$ фоновой теплоемкости 1D цепочек атомов Xe физически адсорбированных в канавках на внешней поверхности связок 3–ОУНТ [98] приведена на рис. 4.3 для сравнения. Расчет $C_V(T)$ 1D цепочек атомов инертных газов (Ar, Kr, Xe) в интервале температур 2 – 40 К выполнен предполагая, что:

а) канавки на внешней поверхности 3–ОУНТ полностью заполнены (в цепочках нет структурных вакансий);

б) при расчете потенциального поля в канавке можно пренебречь дискретной структурой поверхности 3–ОУНТ;

в) рельеф потенциального поля вдоль оси цепочки гладкий, поскольку атомы Хе несоизмеримы с решеткой поверхности трубки (графена);

г) взаимодействием между атомами Хе в соседних канавках можно пренебречь.

Следует также отметить, что рассчитанная (225 мэВ) [98] величина энергии связи атома Хе в канавке и экспериментальная (282 ± 11 мэВ), полученная из изотерм адсорбции ксенона [62] заметно отличаются.

Расчет фононной теплоемкости $C_V(T)$ 1D цепочек, в случае физической сорбции в канавках з-ОУНТ атомов Ne и молекул CH_4 , был выполнен Костовым в работе [99]. В этой работе расчет выполнен с учетом дискретной структуры трубок з-ОУНТ. Дискретная структура трубок слабо влияет на поперечные моды (T_1 , T_2) на краю зоны Бриллюэна для атомов Хе [98, 99, 232], тогда как продольная мода является более чувствительной к параметрам модели и плотности атомов в цепочке.

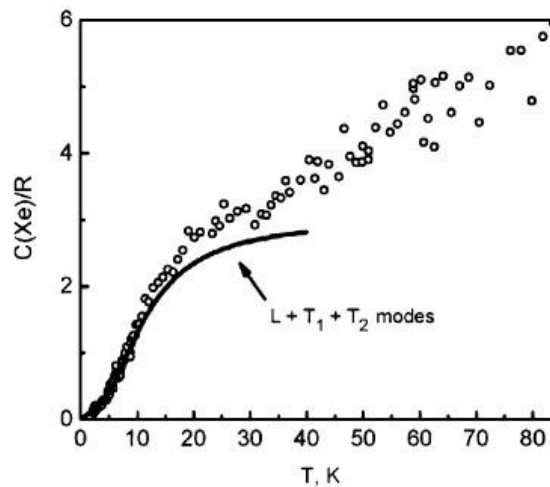


Рис. 4.3 Теплоемкость 1D цепочек атомов Хе адсорбированных во внешних канавках связок ОУНТ. Эксперимент: кружки. Теория (C_V) [98]: сплошная кривая (сумма вкладов продольной L и двух поперечных T_1 , T_2 мод).

Теоретическая модель одноатомной линейной цепочки из N атомов, в которой взаимодействуют лишь ближайшие соседи, была рассмотрена в работе Лейбфрида [140, 233] с использованием теории возмущений. Согласно этой модели, поскольку при низких температурах важен вклад от самых малых

частот в теплоемкость линейной цепочки, для вычисления части внутренней энергии связанной с колебаниями и зависящей только от температуры, но не зависящей от деформации, можно пользоваться «упругим спектром». Эту ситуацию удобней всего описывать с помощью Дебаевского приближения, в котором температура Дебая определяется спектральным распределением низких частот. В отличие, от трехмерного случая, в Дебаевском спектре линейной цепочки спектральная плотность не зависит от частоты ω : $z(\omega)=1/\omega_0$. В этом случае, средняя энергия теплового движения $\bar{E} = f(\Theta)$.

Следует отметить, что такое приближение применимо в узком интервале температур выше некоторой температуры T' . Ниже этой температуры необходимо учитывать эффекты, обусловленные тем, что трубки имеют ограниченный размер, следовательно, длину цепочек в реальных структурах нельзя считать бесконечной [234]. Таким образом, в интервале температур $T' < T < 5$ К, при которых в гармоническом приближении применима дебаевская теория для описания фононного спектра, удельная теплоемкость линейной цепочки, по-видимому, пропорциональна T . Ангармоническое и гармоническое приближения отличаются лишь множителем [140, 233].

Из рисунка 4.3 видно, что ниже 8 К экспериментальная $C_{Xe}(T)$ и теоретическая $C_V(T)$ [98] кривые теплоемкости C_{Xe} близки. Согласно теории [98] ниже 4 К основной вклад в теплоемкость вносит продольная мода. Этот вклад линейно убывает с понижением температуры [98]:

$$\frac{C_V}{R} \approx 2.095 \cdot \frac{k_B T}{\hbar \omega_L(q = \pi/a)} = 2.095 \cdot \frac{T}{\Theta_{0,L}}, \quad (4.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, $\omega_L(q = \pi/a)$ - максимальная частота продольной моды на краю зоны Бриллюэна, a – расстояние между атомами адсорбата в цепочке. Выше 4 К заметным становится вклад от поперечных мод.

Низкотемпературная часть экспериментальной молярной теплоемкости $C_{Xe}(T)$ в координатах $C_{Xe}(T)/RT$ от T показана на рис. 4.4 кружками. Теоретические значения теплоемкости 1D цепочек атомов Хе полученные по

модели Шибера [98] и Манжелий с соавторами [234] приведены для сравнения. Видно, что экспериментальные и теоретические кривые теплоемкости 1D цепочек атомов Хе хорошо согласуются [98, 234]. Прямая линия – низкотемпературная асимптотика теплоемкости продольной моды 1D цепочек атомов Хе [98]. Видно, что в интервале 2–4 К экспериментальная зависимость $C_{\text{Xe}}(T)$ близка с предсказанной в работе [98] линейной зависимости для 1D цепочек Хе.

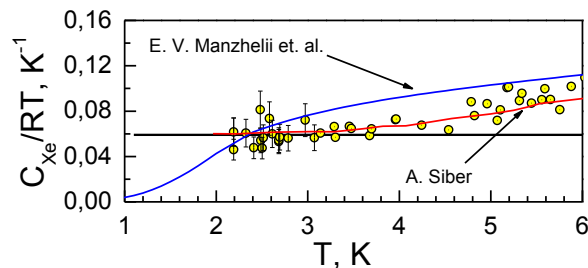


Рис. 4.4 Зависимость $C_{\text{Xe}}(T)/\mu RT$ от T : Эксперимент – кружки, прямая линия – низкотемпературная асимптотика теплоемкости продольной моды 1D цепочек атомов Хе [98]. Теория: красная кривая – расчет по модели Шибера [98], синяя кривая – расчет Манжелий и соавторов [234].

Используя формулу (4.1) мы оценили частоту ω_L продольной моды. Экспериментальное значение $\hbar\omega_L^{\text{exp}} \approx 3,08$ мэВ хорошо согласуется с теоретическим $\hbar\omega_L^{\text{teor}} \approx 3,06$ мэВ [98]. Костовым в работе [99] для расчета температуры Дебая для продольной моды колебаний атомов ксенона в 1D цепочках, предложено выражение:

$$\frac{C_V}{R} \approx \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{T}{\Theta_{0,L}}, \quad (4.2)$$

Сопоставление значений температур Дебая, полученных из эксперимента и теоретических расчетов по уравнениям (4.1) [98] и (4.2) [99] представлены в таблице 4.1. Видно, что полученные значения температуры Дебая хорошо

согласуются с теоретическими расчетами. В уравнениях (4.1) и (4.2) не учитываются эффекты обусловленные конечностью длины цепочки [98, 99, 234]. Следует отметить, что с понижением температура ниже 2 К необходимо учитывать связь между колебаниями атомов Хе в цепочках и атомов углерода в трубках [232].

Расхождение при $T > 8$ К между экспериментальной кривой теплоемкости при постоянном давлении $C_{Xe}(T) = C_P(T)$ и теоретическим расчетом теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T)$ [98] монотонно увеличивается с ростом температуры (см. рис. 4.3.). Ниже температуры Дебая разность $\Delta C = C_{Xe}(T) - C_V(T)$, по-видимому, обусловлена тепловым расширением 1D цепочек.

Таблица 4.1. Температура Дебая для продольной акустической моды $\theta_{0,L}$

Вещество	1D температура Дебая $\theta_{0,L}, K$ (расстояние между ближайшими атомами, Å)			
	$\theta_{0,L} \approx 2.095RT/C_V$ [98]		$\theta_{0,L} \approx \pi^2 RT/(3C_V)$ [99]	
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория
Хе	35.7 [эта работа]	35.5 (4.59 Å) [98]	56.5 [эта работа]	55.8 (4.59 Å)*
Ne	–	–	58 [100]	78 (3.08 Å) [99]

Примечание: * $\theta_{0,L}$ была рассчитана по формуле из работы [99], используя теоретическую $C_V(T)$ для продольной моды атомов в цепочке 1D Хе из работы [98].

При 40 К $C_V(T)/R$ близка к классическом пределу $C_V(T)=3R$. Обращает на себя внимание то, что кривая $C_P(T)/R$ вблизи 30 К имеет излом и выше 30 К резко возрастает. Мы предположили, что $\Delta C(T)$ выше 30 К обусловлена вкладами как теплового расширения 1D цепочек $C_a(T)$, так и тепловых

вакансий $C_{vac}(T)$. Вследствие тепловых флуктуаций возможна локальная конфигурационная перестройка: атомы Хе из 1D цепочек могут перейти в ближайшие свободные позиции двух вторичных цепочек трехцепочечной структуры [79] (см. рис. 4.5). При этом, в нижней цепочке образуется вакансия (свободный узел), изменяются расстояния в цепочке между ближайшими к вакансии атомами Хе, происходит локальная деформация цепочки вблизи вакансии. Образование вакансий приводит к распаду длинных цепочек на более короткие (фрагментация цепочек). Сильный эффект (максимум вблизи 60 К), связанный, по мнению авторов, с конфигурационной перестройкой атомов ксенона на внешней поверхности связок, наблюдали в радиальном тепловом расширении [93]. Концентрация примеси в эксперименте [93] была приблизительно в три раза больше $N_{Xe}/N_C=1,64\%$, чем в нашем.

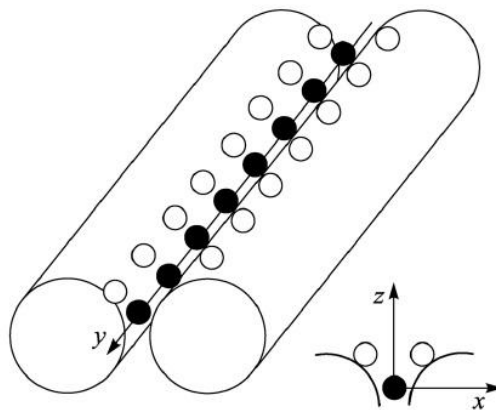


Рис. 4.5 *Схема трехцепочечной структуры адсорбата во внешней канавке связки z–ОУНТ между двумя нанотрубками. 1D цепочка атомов Хе на дне канавки (черные кружки) и свободные позиции вторичных цепочек (открытые кружки), в которые возможен переход атомов Хе при повышении температуры.*

В теоретических работах [235, 236] показано, что упорядоченная бесконечнодлинная 1D – фаза в свободном состоянии является неустойчивой. Процессы формирования, упорядочения и распада 1D – цепочек ограниченной длины с количеством атомов $N \leq 1000$ были исследованы методом компьютерного моделирования [236]. Влияние внешнего потенциального поля,

в котором находятся цепочки, в теории не учитывалось. Химический потенциал конечных упорядоченных цепочек является функцией длины цепочек и температуры. Установлено, что упорядоченные 1D цепочки ограниченной длины могут существовать при низких температурах. С повышением температуры интенсивность тепловых возбуждений увеличивается, и в цепочке возрастают флуктуации плотности атомов. С ростом флуктуаций плотности атомов вначале происходит разупорядочение атомов на концах цепочек, а затем распад длинных цепочек на более короткие (фрагментация цепочек). Температура начала фрагментации T_0 повышается с уменьшением длины цепочек [236].

Температурная зависимость разности экспериментальных сглаженных (C_p) и теоретических (C_v) величин теплоемкости 1D цепочек Хе $\Delta C(T)/R = C_p(T)/R - C_v(T)/R$ показана на рис. 4.6. Видно, что поведение $\Delta C(T)$ при температурах ниже и выше 30 К качественно отличается. На рис. 4.6 видно, что от 22 до 28 К наблюдается слабая линейная зависимость $\Delta C(T)/R$. Согласно расчету Лейбфрида [140, 233]:

$$C_a = C_p - C_v \approx \alpha^2 T, \quad (4.3)$$

где α – коэффициент теплового расширения. Для линейной цепочки при ($T \approx \Theta$) α практически не меняется с температурой.

Мы предположили, что и выше 30 К сохраняется та же зависимость $C_a(T)$. Результат линейной экстраполяции зависимости C_a/R до 40 К показан на рис. 4.6 сплошной линией. Можно предположить, что выше 30 К вклад тепловых вакансий $C_{vac}(T)$ в температурную зависимость $\Delta C(T)$ равен $C_{vac}(T) = \Delta C(T) - C_a(T)$.

В [62, 66] показано, что $U_{1G} > U_{2G} > U_{0S}$, где U_{1G} , U_{2G} , U_{0S} – энергии связи атомов Хе на дне канавки, во вторичных цепочках и на поверхности нанотрубок, соответственно. Образование атомами Хе трехцепочечной структуры во внешних канавках связок 3–ОУНТ было обнаружено при измерениях изотерм адсорбции ксенона [79, 81].

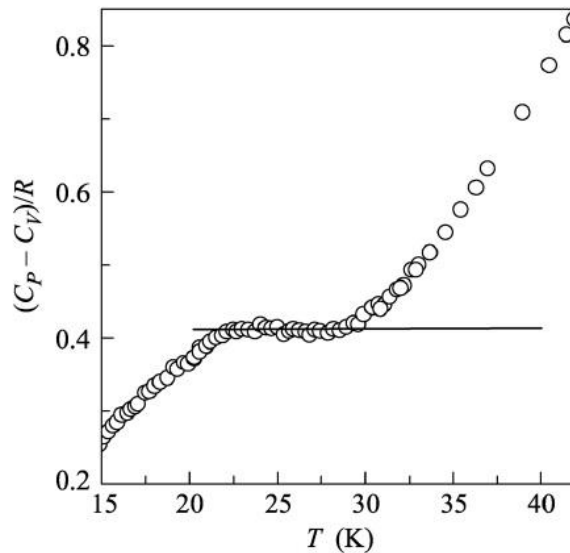


Рис. 4.6 Температурная зависимость разности $\Delta C/R = [C_p(T) - C_v(T)]/R$ между экспериментальной сглаженной $C_p(T)/R$ и теоретической $C_v(T)/R$ кривыми теплоемкости 1D цепочек атомов Хе. Сплошная линия – результат линейной экстраполяции зависимости $C_\alpha(T)$ наблюдаемой в интервале температур 22 – 28 К до 40 К.

В нашем образце средняя длина связок з-ОУНТ была $L=15$ мкм. В случае плотной цепочки в канавке, атомы Хе заполняют все узлы, количество которых определяется выражением $N_s=L/b$, где b – постоянная решетки 1D цепочки. Предположив, что $b=4.336$ А (расстояние между ближайшими соседними атомами в ГЦК-решетке кристаллического Хе при $T=0$ К [211]), мы оценили количество атомов Хе в плотной цепочке $N_{Xe} \approx 3,5 \cdot 10^4$. При малых концентрациях тепловых вакансий $n \ll 1$, когда взаимодействием между вакансиями можно пренебречь, энтальпия h и энтропия s образования одной вакансии не зависят от температуры. Концентрация $n(T)$ одиночных тепловых вакансий в случае, если $n \ll 1$:

$$n(T) = \frac{N_{vac}}{N_{vac} + N_{Xe}} \approx \frac{N_{vac}}{N_{Xe}}, \quad (4.2)$$

где N_{vac} – количество одиночных тепловых вакансий в цепочках. Термодинамический потенциал g образования одной вакансии равен

$g=h-Ts$ [211]. Для определения h , s , $n(T)$ и $C_{vac}(T)$ использовались выражения, применяемые в случае отвердевших инертных газов [211]:

$$n \equiv e^{-g/k_B T} \approx \frac{N_{vac}}{N_{Xe}}, \quad (4.3)$$

$$C_{vac} = N_{vac} \frac{h^2}{kT^2} = N_{Xe} \frac{h^2}{kT^2} e^{-(h-Ts)/k_B}, \quad (4.4)$$

где k_B – постоянная Больцмана. После логарифмирования и преобразования выражения (4,4) получаем

$$\ln\left(\frac{C_{vac}T^2}{R}\right) = -\frac{h}{k_B T} + \frac{s}{k_B} + 2\ln\left(\frac{h}{k_B}\right), \quad (4.5)$$

Зависимость $\ln(C_{vac}T^2/R)$ от обратной температуры приведена на рис. 4.8. Отметим, что в интервале температур 33–40 К зависимость $\ln(C_{vac}T^2/R)$ от $1/T$ близка к линейной. Из угла наклона прямой, приведенной на рис. 4.7 определена энтальпия образования вакансий $h/k_B = 361$ К ($H=3000$ Дж/моль).

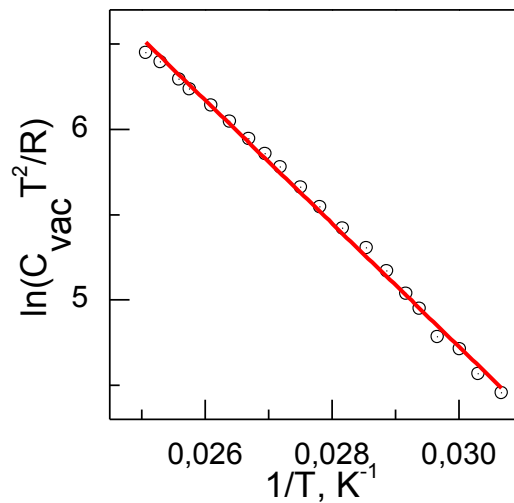


Рис. 4.7 Зависимость $\ln(C_{vac} * T^2 / R)$ от $1/T$. Кружки – эксперимент. Прямая линия – аппроксимация.

Энтропия s образования одной вакансии не зависит от температуры и составляет $s/k_B = 3,75 \pm 0,05$. Концентрации вакансий при температурах 33 и 40 К соответственно равны $8 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$. Полученные термодинамические величины для образования одиночных вакансий представляются реалистичными. Значение H близко к величинам разности энергий связи атомов

Хе в цепочке на дне канавки U_{IG} и на поверхности связок U_{OS} : $U_{IG}-U_{OS} = 1.5$ кДж/моль [66] и 2.01 кДж/моль [62]. Отметим, что экспериментальное определение U_{IG} связано со значительными трудностями. Энтальпия образования вакансий h/k_B примерно на порядок меньше, чем энергия связи (≈ 3300 К [62]) атома Хе в канавке, и в 3–4 раза меньше, чем энтальпия образования вакансий в твердом Хе ($1100 < h/k_B < 1250$ К) [229]. В твердом Хе каждый атом имеет 12 ближайших соседних атомов, а в 1D цепочках – 2 атома. Поэтому h/k_B в твердом Хе в несколько раз больше, чем в цепочке. Равновесное давление газа Хе в объеме над связками з–ОУНТ при температуре 55 К меньше 10^{-6} мм.рт.ст. Поэтому влиянием сублимации атомов Хе на теплоемкость плотных 1D цепочек атомов Хе можно пренебречь.

Температура $T_0^{\text{exp}} \approx 28$ К, при которой вклад в теплоемкость $\Delta C(T)$ (рис. 4.6) процессов распада плотной цепочки на более короткие цепочки вследствие образования тепловых вакансий становится заметным, близка к величине T_0 [235, 236], определяемой уравнением (Л.Д Ландау, 1937):

$$kT_0 \approx \frac{\varepsilon}{\ln N}, \quad (4.6)$$

где ε – глубина потенциальной ямы в парном потенциале Леннард–Джонса, N – количество атомов в цепочке при $T < T_0$, T_0 – температура, при которой процессы распада цепочек на более короткие начинают вносить заметный вклад в теплоемкость [235, 236].

Глубина потенциальной ямы в потенциале Леннард–Джонса для ксенона равна 230.4 К [237]. Предполагая, что в канавке длиной $L=15$ мкм находится $N=3.5 \cdot 10^4$ атомов Хе, и, воспользовавшись уравнением (4.6), получаем $T_0 = 22$ К. Отметим, что в уравнении (4.6) не учитывается влияние на T_0 потенциального поля, в котором находятся цепочки.

Предложенная нами модель механизма разрушения плотных 1D цепочек атомов Хе на дне канавок на внешней поверхности связок з–ОУНТ, обусловленная образованием тепловых вакансий позволяет достаточно реалистично описать наблюдаемые особенности в теплоемкости.

С повышением температуры выше 40 К увеличивается концентрация тепловых вакансий. В таком случае необходимо учитывать взаимодействие между вакансиями. При более высоких температурах атомы Хе могут переходить из вторичных цепочек в канавках на внешнюю поверхность связок з–ОУНТ.

Следует отметить, что авторы работы [61] предложили теоретическую интерпретацию экспериментальной температурной зависимости теплоемкости 1D цепочек Хе, адсорбированных во внешних канавках связок ОУНТ с закрытыми концами, путем объединения подходов, что базируются как на фононном, так и газовом приближении. Низкотемпературная ветвь теплоемкости подгонялась независимо в модели упругой цепочки таким образом, чтобы получить наилучшее согласие теории и эксперимента в как можно более широкой области низких температур. Для описания высокотемпературной области авторы работы [61] использовали модель одномерного неидеального газа во внешнем поперечном силовом поле с учетом только парного взаимодействия Леннард–Джонса. Из подгонки теории и эксперимента для теплоемкости ксенона, авторы работы [61] нашли энергию десорбции и другие параметры газового приближения.

Таким образом, низкотемпературная динамика цепочек адсорбата Хе во внешних канавках связок закрытых одностенных углеродных нанотрубок согласуется с теоретическими моделями для 1D кристалла. Экспериментальная $C_P(T)$ и теоретическая $C_V(T)$ зависимости теплоемкости ниже 8 К хорошо согласуются. Резкое увеличение $C_P(T) - C_V(T)$ выше 30 К, по нашему мнению, обусловлено вкладом тепловых вакансий, которые образуются в плотных 1D цепочках Хе.

4.2. Теплоемкость 1D цепочек молекул N₂

Представляет интерес исследовать теплоемкость 1D цепочек, образованных двухатомными молекулами, имеющими дополнительные степени свободы по сравнению с атомами. Для такого исследования мы выбрали азот.

Выбор был обусловлен следующими обстоятельствами. Азот, химически инертное и самое доступное вещество среди других простых молекулярных адсорбатов. Его можно рассматривать, как модельный объект для изучения динамики 1D цепочек линейных молекул в потенциальном поле канавок на внешней поверхности связок з-ОУНТ. В отличие от водорода H_2 , процессы десорбции которого, согласно работе [76] необходимо учитывать уже при 15 К, десорбция азота начинается при более высоких температурах, что позволяет исследовать поведение теплоемкости 1D цепочек в более широком интервале температур. Согласно работе [83] удаление молекул примеси азота с низкоэнергетичных участков связок з-ОУНТ соответствует пику десорбционной диаграммы в области 50 К, а удаление более сильно связанных молекул примеси азота (т.е. образующих одномерную фазу в канавках на поверхности связок з-ОУНТ) происходит в районе 75 К.

С одной стороны, можно ожидать качественно подобное поведение термодинамических свойств квазиодномерных цепочек из молекул N_2 и атомов Хе. С другой стороны, наличие вращательных степеней свободы и квадрупольного момента молекул азота может проявляться в виде новых особенностей в теплоемкости цепочек молекул азота.

Методика получения квази-1D цепочек молекул азота в канавках на внешней поверхности связок ОУНТ обсуждается в разделе 2. Количество и концентрация молекул азота в 1D цепочках равны $3,81 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ моль и $N_{\text{adsorbat}}/N_c = 0.007$, соответственно.

Экспериментальные температурные зависимости общей теплоемкости C_{ad+N_2} и теплоемкости “addenda” C_{ad} представлены на рис. 4.8 в интервале температур от 2 до 40 К (рис. 4.8 а) и от 2 до 6 К (рис. 4.8 б), соответственно. На рис. 4.8 видно, что насыщение связок нанотрубок азотом со степенью заполнения $N_{N_2}/N_c = 0.007$ приводит к существенному увеличению теплоемкости во всем исследованном интервале температур. Отношение C_{ad+N_2}/C_{ad} составляет около 1,6 в интервале температур $2 \text{ К} < T < 15 \text{ К}$ и

уменьшается до $\approx 1,16$ при 40 К. Вклад молекул азота в суммарную теплоемкость $C_{addenda+N_2}$ был выделен вычитанием теплоемкости C_{ad} из суммарной теплоемкости C_{ad+N_2} .

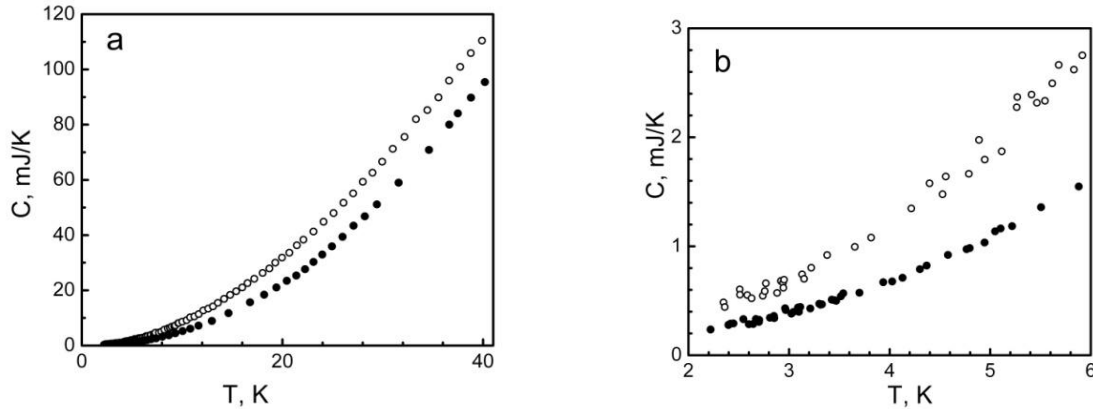


Рис. 4.8 Экспериментальные температурные зависимости теплоемкостей: общей $C_{addenda+N_2}$ (светлые кружки) и “addenda” (теплоемкость калориметрического сосуда вместе с образцом чистых 3–ОУНТ связок) $C_{addenda}$ (темные кружки).

При определении C_{N_2} , так же как и в случае Хе, мы предполагаем, что вклады $C_{addenda}$ и C_{N_2} аддитивны, поскольку 1D цепочки молекул азота приводят к слабому возмущению фоновой плотности связок 3–ОУНТ. Согласно [99, 232] связь между акустическими колебаниями атомов (молекул) адсорбатов в цепочке и атомов углерода в нанотрубках вносит вклад в физические свойства системы при температурах существенно ниже, чем в нашем эксперименте.

На рис. 4.9 приведены нормированные экспериментальные значения молярной теплоемкости при постоянном давлении 1D цепочек азота $C_{N_2}(T)/R$ в области температур 2 – 40 К (рис. 4.9 а) и 2 – 14 К (рис. 4.9 б), где R – газовая постоянная. Поскольку нам не известны теоретические работы, в которых был бы проведен расчет молярной фоновой теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T)$ для квази–1D цепочек азота, мы, для анализа $C_{N_2}(T)/R$, использовали рассчитанные величины $(C_V(T)/R)_{Kr}$ 1D цепочек криптона. Теоретическая кривая молярной теплоемкости $(C_V/R)_{Kr}$ [98] показана на рис. 4.9 для сравнения.

В первом приближении, это может быть оправдано, поскольку при низких температурах доминирует вклад в теплоемкость трансляционных колебаний молекул азота. Отметим, что газокинетические диаметры азота ($\sigma = 3,708 \text{ \AA}$) и криптона ($\sigma = 3,624 \text{ \AA}$) близки. На Рис. 4.9 б видно, что в температурном интервале 2–9 К экспериментальные величины теплоемкости цепочек молекул азота C_{N_2}/R и теоретические значения фоновой теплоемкости атомов цепочек криптона $(C_V/R)_{Kr}$ [98] близки. Таким образом, ниже 9 К, как и в случае Хе, доминирует вклад фоновых мод в теплоемкость 1D цепочек азота в канавках G. Вклады поперечных оптических мод в теплоемкость цепочек N_2 и Kr экспоненциально уменьшаются с понижением температуры. Однако, ниже 5 К кривая $(C_V/R)_{Kr}$ лежит выше экспериментальных значений C_{N_2}/R .

На Рис. 4.9 б прямыми линиями представлены низкотемпературные асимптотики теплоемкости продольных мод L молекул N_2 (прямая 1) и атомов Kr (прямая 2) [98].

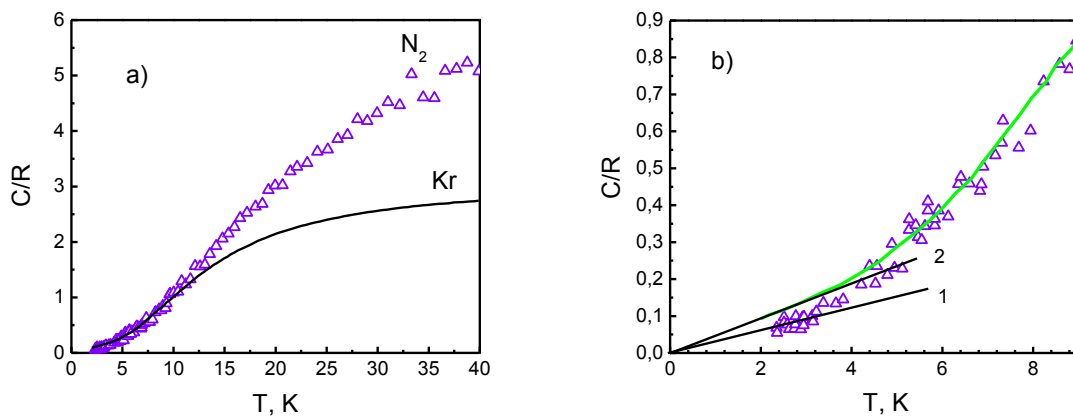


Рис. 4.9 Молярная теплоемкость 1D цепочек азота в канавках G связок 3–ОУНТ в координатах C_{N_2}/R от T . Сплошная кривая – теоретическая суммарная теплоемкость $(C_V/R)_{Kr}$ фоновых мод (продольной (L) и двух поперечных (T_1 , T_2) оптических) одномерных цепочек криптона [98] в канавках G связок ОУНТ. Прямыми линиями на Рис. 4.9б представлены низкотемпературные асимптотики теплоемкости продольных мод L цепочек молекул N_2 (прямая 1) и атомов Kr (прямая 2) [98].

Расхождения между прямыми в случаях N_2 и Kr обусловлено, вероятно, влиянием квадрупольного момента N_2 на низкочастотные продольные акустические колебания молекул.

Анализ теплоемкости 1D цепочек азота ниже 3 К был выполнен аналогично анализу теплоемкости 1D цепочек Хе, в предположении, что при низких температурах, где доминирует вклад продольной L моды, удельная теплоемкость $C_V(T)$ может быть представлена в терминах модели Дебая [98]. С повышением температуры становится существенным вклад двух поперечных оптических (T_1, T_2) мод.

С использованием уравнения (4.1) мы определили температуру Дебая для продольной моды $\theta_{0,L} \approx 60$ К для цепочек азота и величину максимальной частоты продольной моды на краю зоны Бриллюэна. $\hbar\omega_L = 5.2$ мэВ. Пересчет по формуле (4.2) температуры Дебая приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Температура Дебая для продольной акустической моды $\theta_{0,L}$

Вещество	1D температура Дебая $\theta_{0,L}, K$ (расстояние между ближайшими атомами, Å)			
	$\theta_{0,L} \approx 2.095RT/C_V$ [98]		$\theta_{0,L} \approx \pi^2 RT/(3C_V)$ [99]	
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория
Хе	35.7 [эта работа]	35.5 (4.59 Å) [98]	56.5 [эта работа]	55.8 (4.59 Å)*
N_2	60 [эта работа]	–	95	–
Ne	–	–	58 [100]	78 (3.08 Å) [99]

Отметим: * $\theta_{0,L}$ была рассчитана по формуле из работа [99] используя теоретическую $C_V(T)$ для продольной моды атомов в цепочке 1D Хе из работы [98].

Температуру Дебая $\theta_{0,L}$ связана со скоростью звука v_L [99]

$$\theta_{0,L} = \pi\hbar v_L/bk_B, \quad (4.7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, b – расстояние между молекулами/атомами адсорбата в цепочке. Поскольку $\nu_L \sim b\theta_{0,L}$, то, полагая, что $b_{N_2} = 3,994 \text{ \AA}$ и $b_{Xe} = 4,336 \text{ \AA}$ оценили, что скорость звука ν_L в 1D цепочках N_2 больше чем в 1D цепочках Xe в $\sim 1,5$ раза.

Таким образом, несмотря на существенные упрощения в теоретических моделях [98, 99] и возможные отклонения объекта от идеального, в случае азота также наблюдается удивительно хорошее согласие между экспериментальными результатами и предсказаниями теории фононной теплоемкости криптона при температурах ниже 9 К.

Выше $\approx 9 \text{ К}$ температурная зависимость $C_{N_2}(T)/R$ становится более крутой, чем $(C_V(T)/R)_{Kr}$ (смотри рис. 4.9 а, б). С повышением температуры разность $\Delta C = C_{N_2}(T)/R - (C_V(T)/R)_{Kr}$ между теплоемкостями цепочек азота и криптона монотонно возрастает. Естественно предположить, что выше $\approx 9 \text{ К}$ разность ΔC обусловлена как тепловым расширением цепочек, так и вкладом ориентационных колебаний молекул азота (либронов).

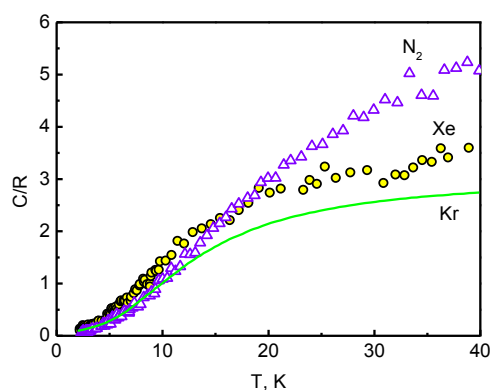


Рис. 4.10 Молярная теплоемкость 1D цепочек адсорбатов в канавках G: треугольники – азот, эксперимент; кружки – ксенон, эксперимент; сплошная кривая – фононная теплоемкость криптона, теория [98].

Сопоставление температурных зависимостей экспериментальной теплоемкости цепочек азота (кружки) с экспериментальной (треугольники) и теоретической [98] (сплошная кривая) теплоемкостью цепочек ксенона

представлено на Рис. 4.10. Характер экспериментальных температурных зависимостей теплоемкости 1D цепочек азота и атомов ксенона при $T < 15$ К качественно подобны, но $C_{N_2}(T) < C_{Xe}(T)$. Однако выше 15 К $C_{N_2}(T) > C_{Xe}(T)$, что обусловлено как вкладами фононов и либронов, так и, возможно, вкладом тепловых вакансий.

Выводы

- 4.1 Впервые получены 1D цепочки Хе, адсорбированные во внешних канавках связок закрытых одностенных углеродных нанотрубок, и экспериментально исследована их теплоемкость в интервале температур 2-85 К. Экспериментальная $C_p(T)$ и теоретическая $C_v(T)$ кривые ниже 8 К хорошо согласуются. Полученное из эксперимента значение частот продольной моды фононов на краю зоны Бриллюэна хорошо согласуется с теоретическим значением.
- 4.2 Впервые обнаружен и исследован вклад одиночных тепловых вакансий в теплоемкость 1D цепочек Хе. Определены энтальпия, энтропия и температурная зависимость концентрации одиночных тепловых вакансий.
- 4.3 Установлено, что температура начала образования одиночных тепловых вакансий наблюдаемая в эксперименте близка к теоретической оценке температуры начала распада 1D цепочек Хе.
- 4.4 Впервые исследована теплоемкость связок одностенных углеродных нанотрубок с адсорбированными 1D цепочками азота в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ. Выделен вклад молекул азота C_{N_2} в суммарную теплоемкость. Показано, что в области температур 2 – 9 К экспериментальная кривая $C_{N_2}(T)$ и теоретическая кривая $C_v(T)$ фоновой теплоемкости криптона близки. Оценена максимальная частота продольной моды фононов на краю зоны Бриллюэна 1D цепочек азота в канавках. Установлено, что при температурах выше 15 К становится существенным вклад ориентационных колебаний молекул азота (либронов).

РАЗДЕЛ 5

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФУЛЛЕРИТА C_{60}

Из анализа данных о теплоемкости фуллерита C_{60} и растворов C_{60}/C_{70} полученных в работах [118 – 127] следует что:

- а) из-за отличий степени чистоты [118, 119, 128] и совершенства образцов [122] наблюдаются систематические расхождения между кривыми $C_p(T)$;
- б) примеси приводят к понижению температуры фазового перехода T_c , а также его размытию;
- в) влияние предыстории и термоциклирования приводит к отличию между результатами исследований термодинамических свойств C_{60} [129–131];
- г) с понижением температуры расхождение между кривыми $C_p(T)$ увеличиваются и при 1,4 К отличие между ними больше, чем в 3 раза;
- д) наблюдался неожиданно большой «стекольный» вклад не характерный для чистых диэлектрических кристаллов, почти на порядок больше, чем даже у диэлектриков типа аморфного кремния [124, 125];
- е) полученные из измерений теплоемкости значения температуры Дебая θ_0 заметно отличаются (37 К [124] и 80 К [127]).

Таким образом, расхождение экспериментальных данных послужило мотивацией для проведения низкотемпературных исследований физических свойств фуллерита C_{60} . Отметим, что данные о теплоемкости фуллерита C_{60} были необходимы также при анализе теплоемкости растворов внедрения простых молекулярных газов в октаэдрические полости фуллерита C_{60} , представленные в разделе 6.

5.1. Экспериментальные данные

Экспериментальные значения удельной теплоемкости C_p фуллерита C_{60} , полученные в этой работе и работах [118–127], приведены на рис. 5.1 в области температур $0,2 \div 300$ К (а), $0,2 \div 120$ К (б) и $0,2 \div 50$ К в двойном логарифмическом масштабе (с). Полученные нами результаты первого [123] и

второго экспериментов совпадают в пределах погрешности измерений. Согласно работе [102] разность $C_P(T) - C_V(T)$ равна 0,18 мДж/(К*г) при 120 К, 1,17 мДж/(К*г) при 160 К, 4 мДж/(К*г) при 290 К и составляет около 0.1%, 0,4% и 0,6% от C_P , соответственно. При анализе экспериментальной кривой $C_P(T)$ разностью $C_P(T) - C_V(T)$ ниже 160 К можно пренебречь.

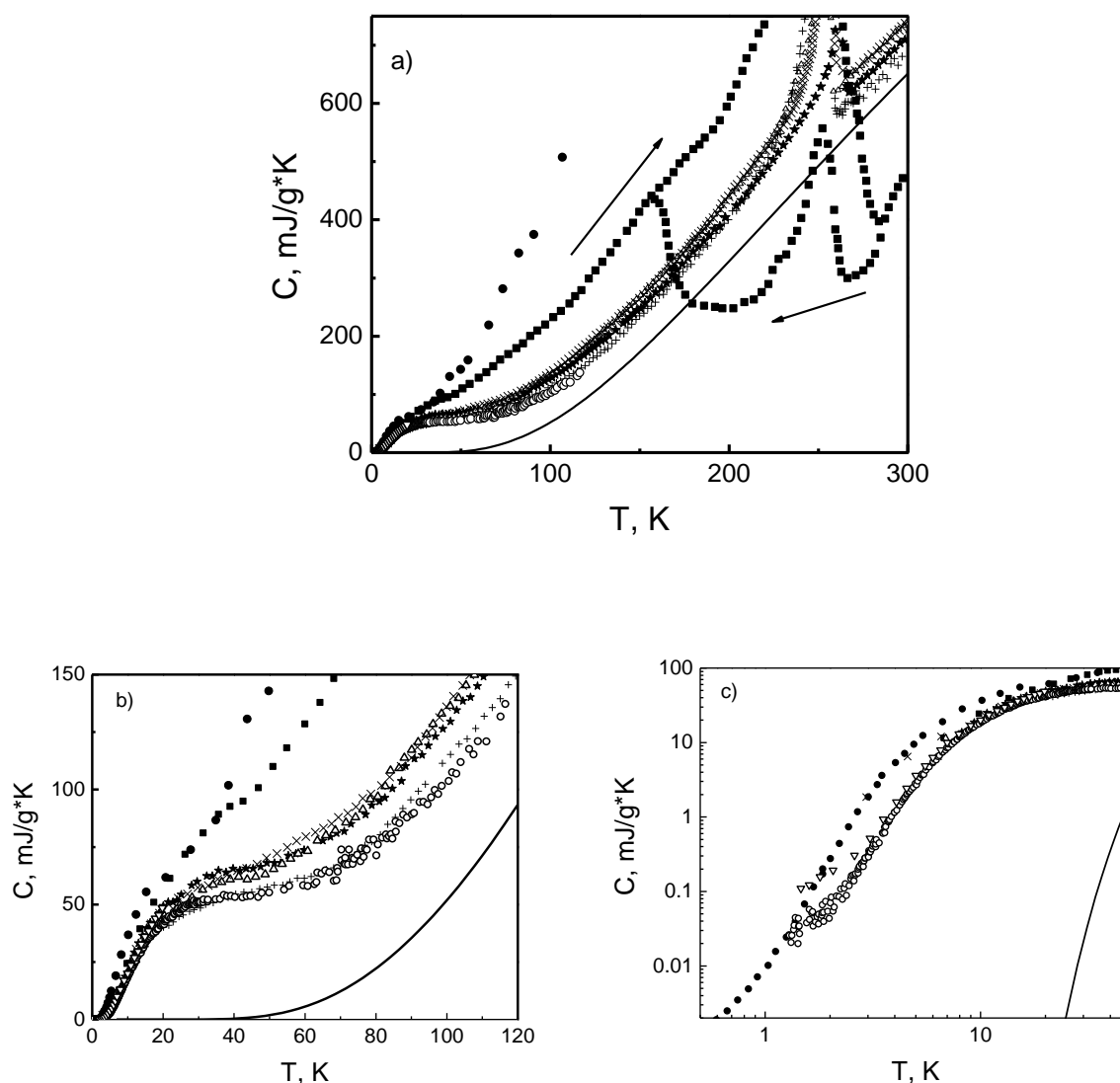


Рис. 5.1 Температурная зависимость удельной теплоемкости фуллерита C_{60} а) в области температур 0,2÷300 К, б) 0,2÷120 К и в) 0,2÷50 К. Экспериментальные данные: \circ – эта работа и [123]; $+$ – работы [118, 119]; Δ – работа [120]; \times – работа [121]; $*$ – работа [122]; ∇ – работа [125]; \blacksquare – работа [126]; \bullet – работа [127]. Сплошной линией показан вклад внутримолекулярных колебаний C_{in} в теплоемкость C_{60} .

Из рис. 5.1 видно, что две экспериментальные кривые [126, 127] сильно отличаются от других. Обращает на себя внимание наличие гигантского гистерезиса в области температур 160 – 286 К [126]. Кривая $C_p(T)$ [126], полученная при нагреве калориметра, имеет максимум и минимум при температурах 255 К и 286 К, соответственно. Кривая $C_p(T)$, полученная при охлаждении калориметра, имеет два максимума и два минимума при температурах 157 К, 252 К и 202 К, 266 К, соответственно (рис. 5.1 а). По нашему мнению, большое отклонение кривой из работы [127] от результатов [118–125] связано с наличием примеси $\sim 15\%$ C_{70} в образце. Отметим, что большой вклад даже малых концентраций примеси C_{70} выше 40 К обусловлен тем, что молекула C_{70} имеет на 30 внутримолекулярных частот больше, чем молекула C_{60} .

На рис. 5.1 а,б видно, что наши результаты удовлетворительно согласуются с данными Атаке [118, 119] (в интервале 11 – 120 К) и Бэрмана [125] (4 – 20 К). С понижением температуры расхождения между нашими и Бэрмана [125] данными увеличиваются и вблизи 1.5 К значения теплоемкости Бэрмана [125] в 5 раз больше наших. Вблизи 1,4 К наши и Олсона [127] значения C_p близки (см. рис. 5.1 с). В интервале от 8 до 40 К значения теплоемкости в работах [120–122] выше наших данных в среднем на 8%. Отметим, что в экспериментах [118–122] образцы находились в герметичных калориметрических сосудах и тепловая связь между образцом и калориметром обеспечивалась с использованием газообразного гелия. Заполнение калориметров гелием осуществлялось при комнатных температурах. Атомы гелия при комнатных температурах могут заполнять октаэдрические полости в кристаллах C_{60} [132, 133]. При этом время насыщения фуллерита гелием составляет несколько часов [132]. Наличие в калориметрических сосудах и образцах гелия может приводить к увеличению систематических погрешностей. В наших экспериментах калориметрическая ячейка охлаждалась по проводам, без использования гелия как теплообменного газа. С повышением

температуры выше 40 К увеличиваются расхождения между данными работ [118–127]. Эти расхождения обусловлены примесями C_{70} [128] и растворителя [119], а также отклонениями величин концентраций n_p и n_h от равновесных при T_g .

Измерения теплоемкости монокристалла фуллерита C_{60} выполнены Миязаки и соавт. [122] в области 6 – 350 К. Они наблюдали самый острый максимум на кривой $C_p(T)$, а также самую высокую величину температуры фазового перехода $T_c = 262,1$ К, что свидетельствует о том, что образец обладал минимальным количеством структурных дефектов. Мизаяки и соавт. [122] установили, что переход из фазы ориентационного стекла в частично ориентационно упорядоченную фазу происходит в области 80 ÷ 90 К. Разность между величинами теплоемкости выше и ниже температуры стекольного перехода $T_g \approx 84,6$ К равна $\Delta C = 3,6$ Дж/(К*моль). В работах [120] и [121] получены величины $\Delta C = 7$ Дж/(К*моль) при $T_g \approx 86,8$ К и $\Delta C = 4,5$ Дж/(К*моль) при $T_g \approx 86$ К, соответственно. Ниже T_g концентрация молекул C_{60} в р- и h-конфигурациях заморожена ($n_p \approx 83\%$ [104]). Выше T_g с повышением температуры $n_p(T)$ уменьшается [104] (рис. 5.2). Так как энергия связи молекул C_{60} в р- конфигурациях на ≈ 120 К больше, чем в h- конфигурациях [104], то уменьшение (повышение) n_p сопровождается поглощением (выделением) в кристалле тепла.

В исследованиях теплоемкости [120] и теплопроводности [239] было установлено, что характерное время релаксации τ между р- и h-конфигурациями увеличивается от $\sim 10^3$ с при 90 К до $\sim 10^4$ с при 80 К. В нашем эксперименте охлаждение калориметра от 150 К до 80 К осуществлялось относительно быстро, в течение 2,5 ч. Поэтому, ниже 80 К в образце может быть заморожена концентрация р-конфигураций n_p соответствующая равновесной при температуре T_f , которая больше T_g . В этом случае экспериментальные величины теплоемкости при $T < T_f$ могут быть меньше, чем в случае равновесной $n_p(T_g)$.

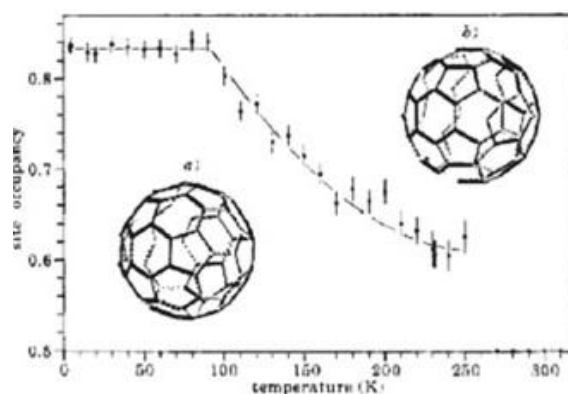


Рис. 5.2 Температурная зависимость концентрации p -конфигураций молекул C_{60} (обозначены a) и h -конфигураций (обозначены b). Ниже температуры T_g концентрация молекул C_{60} в p - и h -конфигурациях заморожена ($n_p = 83\%$ [104]).

Разброс данных в области стекольного фазового перехода (70 – 90 К) в несколько раз больше, чем при $T < 70$ К и $T > 90$ К, что, связано с влиянием предыстории образца.

5.2. Вклад трансляционных, вращательных и внутримолекулярных степеней свободы в низкотемпературную теплоемкость фуллерита C_{60}

Анализ полученных результатов и литературных данных [118–127] в температурном интервале 0,2 – 300 К был выполнен в предположении, что трансляционные, вращательные и внутримолекулярные степени свободы вносят аддитивный вклад в теплоемкость фуллерита. Согласно теоретико-групповому анализу [240] 174 внутримолекулярные колебания могут быть сгруппированы в 46 фундаментальных мод, из которых две характеризуются симметрией A_g , одна — A_u , три — T_{1g} , четыре — T_{1u} , четыре — T_{2g} , пять — T_{2u} , шесть — G_g , шесть — G_u , восемь — H_g и семь — H_u . Вклад внутримолекулярных колебаний C_{in} рассчитан в рамках модели Эйнштейна с использованием данных о частотах колебаний атомов углерода в молекуле C_{60} [238]. $C_{in}(T)$ показана на рис. 5.1 сплошной линией. Вклад C_{in} ниже 50 К пренебрежимо мал. В низкотемпературной фазе отношение $C_{in}/C_p \approx 0,5$ при ≈ 100 К. В высокотемпературной фазе $C_{in}/C_p > 0,9$ при $T > 270$ К (см. рис. 5.1 а).

Решеточная теплоемкость $C_{P,lat} = C_P(T) - C_{in}(T)$ фуллерита C_{60} представлена на рис. 5.3. Видно, что $C_{P,lat}$ слабо зависит от температуры в интервале от 60 до 150 К. Вклад кооперативных процессов ориентационного разупорядочения в теплоемкость решетки C_{60} становится заметным выше 180 К. Пик на кривой $C_{P,lat}(T)$ при $T_c \approx 260$ К обусловлен ориентационным фазовым переходом порядок–беспорядок. При 290 К величина $C_{V,lat}$ близка к $4,5 R$ (R - газовая постоянная). $C_{V,lat}$ была получена из данных $C_{P,lat}$ работы [122] вычитанием поправки $C_P - C_V \approx 3,0$ Дж/(К*моль) [102]. Такое поведение теплоемкости согласуется с результатами неупругого рассеяния нейтронов и ЯМР [104, 241] согласно которым в высокотемпературной фазе вращение молекул C_{60} является близким к свободному.

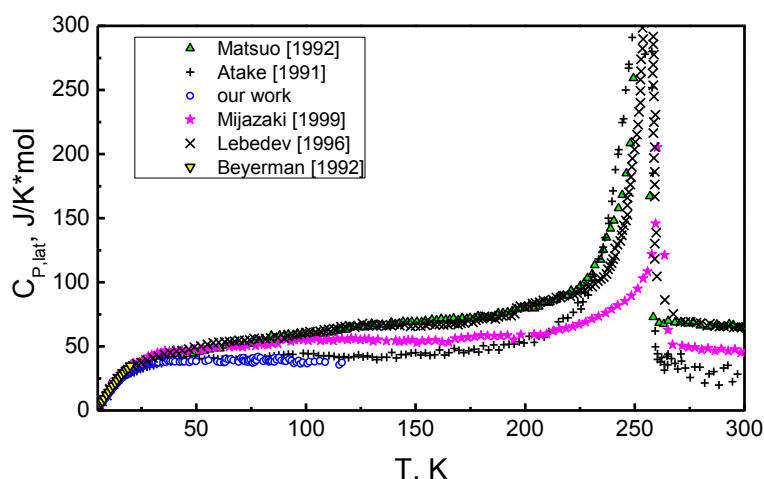


Рис. 5.3 Решеточная теплоемкость $C_{P,lat}(T) = C_P(T) - C_{in}(T)$ фуллерита C_{60} . Экспериментальные данные: \circ – эта работа и [123]; $+$ – работы [118,119]; Δ - работа [120]; \times – работа [121]; $*$ – работа [122]; ∇ – работа [125].

При низких температурах анализ экспериментальной $C_{P,lat}(T)$ выполнили учитывая следующие вклады: туннельных вращательных уровней в ориентационном стекле (C_{tun}), трансляционных (C_D), а также оптических ориентационных ($C_{E,lib}$) колебательных мод. Полученная нами температурная зависимость $C_{P,lat}(T)$ ниже 2,3 К описывается выражением $C_{P,lat}(T) = 10 \cdot T + 3,22 \cdot T^3$ (мДж/(К*моль)) (см. рис 5.4). Линейный член C_{tun}

обусловлен вкладом вращательных туннельных уровней в ориентационном стекле фуллерита [117, 124, 125, 127, 242, 243]. Линейный вклад более чувствителен даже к малым концентрациям примесей [125, 127]. Случайным образом распределенные в кристалле примеси создают случайные поля деформаций, что приводит к большей стохастизации туннельных уровней [244, 245].

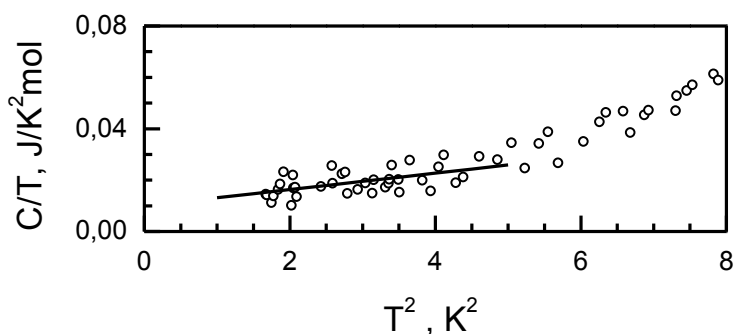


Рис. 5.4 Низкотемпературная теплоемкость C_{60} в координатах C/T от T^2 .

Кубический вклад ($C_D = 3,22 \cdot T^3$ (мДж/(К*моль)) при $T \leq 2,3$ К) определяется трансляционными колебаниями. Используя коэффициент A_3 при T^3 определили предельную при $T \rightarrow 0$ К температуру Дебая $\theta_0 = 84,4$ К, по формуле:

$$C_D(T) = A_3 T^3, \quad (5.1)$$

где $A_3 = \frac{12\pi^4}{5} R (1/\theta_0)^3$, R – универсальная газовая постоянная. Это значение хорошо согласуется с $\theta_0 = 80$ К полученным в работе [127] для твердого раствора $\sim 15\%$ C_{70} в C_{60} . Слабое влияние примеси C_{70} , вероятно, обусловлено тем, что ниже ≈ 1 К теплоемкость определяется низкочастотными модами.

Выше 2,3 К становится существенным вклад оптических либрационных мод. Расчет вклада C_D трансляционных колебательных мод выше 2,3 К выполнен в рамках модели Дебая с $\theta_0 = 84,4$ К по формуле:

$$C_D = \frac{9R}{x_0^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (5.2)$$

где $x = \hbar\omega/k_B T$, $x_{\max} = \hbar\omega_{\max}/k_B T = \theta_0/T$, \hbar – постоянная Планка, ω – частота акустических колебаний решетки C_{60} , k_B – постоянная Больцмана. Вклад оптических либрационных $C_{E,lib}$ мод рассчитан в рамках модели Эйнштейна с использованием выражения:

$$C_{E,tr} = 3R \cdot \frac{x_i^2 \cdot e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2}, \quad (5.3)$$

где $x_i = \hbar\omega_i/k_B T$, а $\hbar\omega_i/k_B T = \theta_{E,lib}/T$, где $\theta_{E,lib}$ – характеристическая температура Эйнштейна для оптических либрационных колебаний.

Для описания экспериментальной кривой температурной зависимости решеточной теплоемкости $C_{P,lat}(T)$ фуллерита C_{60} было использовано выражение:

$$C_{V,lat}(T) = A_1 \cdot T + C_D(\theta_0) + C_{E,lib}(\theta_{E,lib}), \quad (5.4)$$

Наилучшее согласие между кривыми $C_{P,lat}$ и $C_{V,lat}$ в температурном интервале $1,3 \div 40$ К наблюдается при следующих значениях: $A_1 = 10$ мДж/К²*мол, $\theta_0 = 84,4$ К, $\theta_{E,lib} = 32,5$ К. Экспериментальная $C_{P,lat}$ и рассчитанная $C_{V,lat}$ кривые решеточной теплоемкости фуллерита C_{60} представлены на рис. 5.5. Видно, что вклады трансляционных мод и туннельных уровней доминируют ниже 3 К. В интервале от 3 К до 20 К преобладает вклад ориентационных колебаний молекул. Выше 20 К вклады трансляционных и ориентационных колебаний близки.

На рис. 5.6 схематически показаны плотности состояний решеточных колебаний (в произвольных единицах). Сплошной кривой показана плотность состояний, полученная в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов [104]. Пунктирной и сплошной линиями показаны плотности состояний для трансляционных мод (модель Дебая) и оптических либрационных мод (модель Эйнштейна), полученных из анализа наших данных о $C_{P,lat}(T)$. На рис. 5.6 видно, что первый либрационный (L) максимум на кривой плотности состояний и температура Эйнштейна $\theta_{E,lib} = 32,5$ К близки.

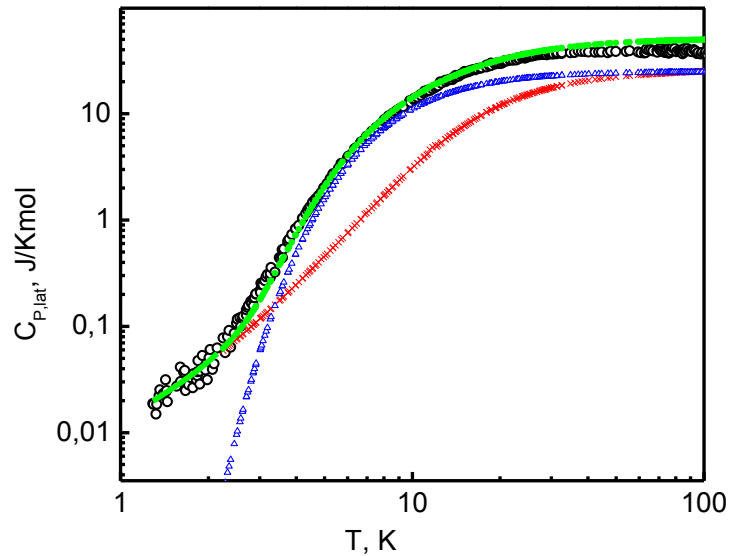


Рис. 5.5 Решеточная $C_{P,lat}(T) = C_p(T) - C_{in}(T)$ теплоемкость C_{60} . Эксперимент: \circ – эта работа. Расчет: \times – вклад туннельных уровней и трансляционных колебаний решетки ($A_1 \cdot T + C_D$); Δ – вклад оптических ориентационных колебаний решетки ($C_{E,lib}$); — суммарная теплоемкость $C_{V,lat}(T) = A_1 \cdot T + C_D(\theta_0) + C_{E,lib}(\theta_{E,lib})$.

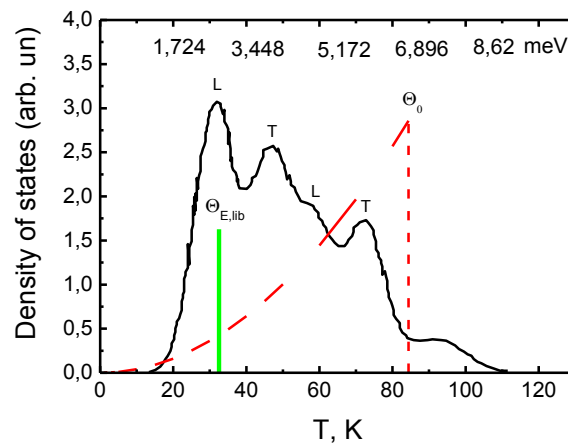


Рис. 5.6 Плотность состояния решеточных колебаний C_{60} измеренная методом неупругого рассеяния нейтронов [104] (сплошная кривая). Плотности состояний полученные из анализа наших данных о $C_{P,lat}(T)$ показаны линиями: пунктирная – трансляционные моды (модель Дебая); сплошная – оптические либрационные моды (модель Эйнштейна).

5.3. Сопоставление теплоемкости и линейного теплового расширения фуллерита C_{60}

Представляет интерес сравнить поведение температурных зависимостей теплоемкости и линейного теплового расширения C_{60} . Сопоставление кривых теплоемкости $C_P(T)$ и линейного теплового расширения $\alpha(T)$ [116] представлено на рис. 5.7 в области $1 \div 20$ К. Масштаб по оси ординат для линейного теплового расширения подобран таким образом, чтобы совместить кривые $C_P(T)$ и $\alpha(T)$. Измерения $C_P(T)$ и $\alpha(T)$ выполнены на одном и том же образце фуллерита C_{60} . В работе [116] были выполнены две серии измерений $\alpha(T)$. Результаты первой и второй серий измерений $\alpha(T)$ приведены на рис. 5.7 пунктирной и сплошной кривыми, соответственно. Вторая серия измерений $\alpha(T)$ была выполнена после окончания первой серии измерений и отжига образца в вакууме 10^{-3} Торр при температуре 450°C в течение трех суток. Видно, что кривые $C_P(T)$ и $\alpha(T)$ подобны как для отожженного, так и не отожженного образцов выше 5 К. Ниже 5 К кривые $C_P(T)$ и $\alpha(T)$ близки только в случае отожженного образца. $\alpha(T)$ очень чувствительна к влияниям примесей и дефектов в образцах ниже 5 К [116].

В случае не отожженного образца при температурах жидкого гелия наблюдаются отрицательные значения $\alpha(T)$. Полагая, что соотношение между пентагонными и гексагонными конфигурациями молекул C_{60} при допировании остается тем же самым (5:1), можно предположить, что, приблизительно, $2/3$ молекул примеси окружены молекулами фуллерита, находящимися как в пентагонной, так и в гексагонной конфигурациях [103] и $1/3$ молекул примеси окружена молекулами фуллерита, находящимися только в пентагонной конфигурации. Таким образом, молекула примеси может находиться в различных по глубине потенциальных ямах, сформированных кристаллическим полем окружающих её молекул фуллерита. Высота барьеров и глубина потенциальных ям определяются количеством и взаимной ориентацией замороженных пентагонных и гексагонных конфигураций молекул фуллерита, окружающих молекулу

примеси. В работах [242, 246] было показано, что потенциальный рельеф на межкластерных границах фуллерита C_{60} имеет многоямные конфигурации разделенные небольшими максимумами. К локальным искажениям кристаллического поля, в котором может находиться примесная молекула, могут также привести дефекты упаковки и точечные дефекты (например, вакансии). Такие конфигурации потенциального рельефа порождают туннельные состояния (ТС) [243]. Необходимо отметить, что время релаксации туннельных состояний слабо зависит от температуры [246, 247], поэтому ориентационную стекольную подсистему можно рассматривать как термодинамики равновесную. Вклад туннелирующих состояний в коэффициент теплового расширения отрицательный [243]. Таким образом, по всей видимости, примеси, расположенные в октаэдрических и квазиоктаэдрических полостях нескольких типов и разделенных не очень высоким потенциальным барьером, могут приводить к усилению процессов туннелирования между ориентационными состояниями молекул C_{60} , что и является причиной отрицательного теплового расширения. Кинетика таких процессов и их влияние на тепловое расширение обсуждается в работах [116, 242, 243]. С повышением температуры увеличиваются вклады фононных и ориентационных колебаний в коэффициент теплового расширения, для которого можно записать феноменологическое выражение:

$$\alpha_i(T) \approx \gamma C_i(T), \quad (5.5)$$

где γ – коэффициент Грюнайзена и $C_i(T)$ — вклад трансляционных и ориентационных колебаний в теплоемкость. Поскольку кривые $C_P(T)$ и $\alpha(T)$ подобны как для отожденного, так и не отоженного образцов в интервале от 5 до 20 К доминирует вклад ориентационных колебаний молекул (либраций) в $C_{P,lat}(T)$, можно предположить, что в этой области температур $\alpha(T)$ обусловлена, в основном, ангармонизмами ориентационных колебаний.

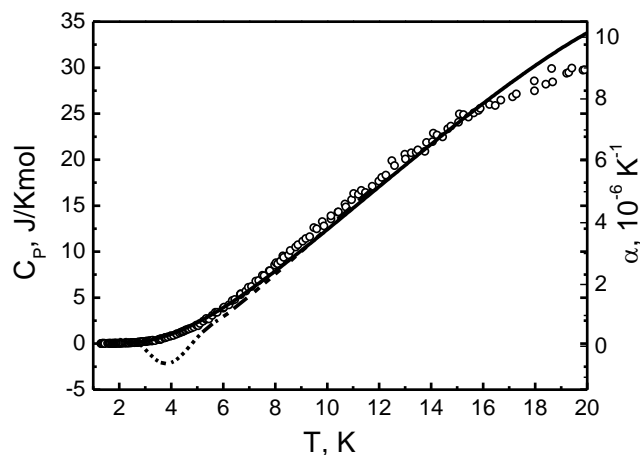


Рис. 5.7 Сопоставление экспериментальных кривых $C_p(T)$ (\circ – наши данные) и линейного теплового расширения $\alpha(T)$ (пунктирная линия – первая серия измерений, сплошная линия – вторая серия измерений выполнена после отжига образца в вакууме 10^{-3} торр при температуре 450°C в течение трех суток) [116] фуллерита C_{60} .

На рис. 5.8 сопоставлены данные о $\alpha(T)$ монокристалла C_{60} [248] и $C_p(T)$ нашего образца, приготовленного из порошка C_{60} , в области 5 – 120 К. Кривые $\alpha(T)$ и $C_p(T)$ имеют близкие температурные зависимости в интервале от 5 до 63 К. Рост кривой $C_p(T)$ выше 60 К обусловлен увеличением вклада внутримолекулярных колебаний (см. рис. 5.1 а,б и рис. 5.3). Таким образом, $C_p(T)$ пропорциональна $\alpha(T)$ в интервале от 5 до 63 К. В интервале от 15 до 63 К в $C_{p,lat}(T)$ вносят вклад как ориентационные колебания молекул (либрации), так и трансляционные колебания. Из пропорциональности $\alpha(T)$ и $C_p(T)$ в интервале от 15 до 63 К, можно сделать вывод, что $\alpha(T)$ обусловлена, в основном, ангармонизмами ориентационных и трансляционных колебаний.

Отношение $3\alpha/C_V$ определяет температурную зависимость термодинамического параметра Грюнайзена:

$$\gamma(T) = \frac{3 \cdot \alpha}{C_V} \cdot \frac{V}{\chi_T}, \quad (5.8)$$

поскольку отношение молярного объема $V(T)$ к изотермической сжимаемости $\chi_T(T)$ слабо зависит от температуры при низких температурах. Отметим, что поправкой $C_P - C_V$ при 60 К можно пренебречь (0,2 (Дж/(К*моль)) [101]). Из рис. 5.7 и 5.8 следует, что $\gamma(T)$ фуллерита C_{60} слабо зависит от температуры в интервале от 5 до 60 К. Согласно работе [249] $\gamma(T) \approx 3$. Особенности поведения $\alpha(T)$ и $\gamma(T)$ ниже 5 К обсуждаются в работах [116, 242, 243].

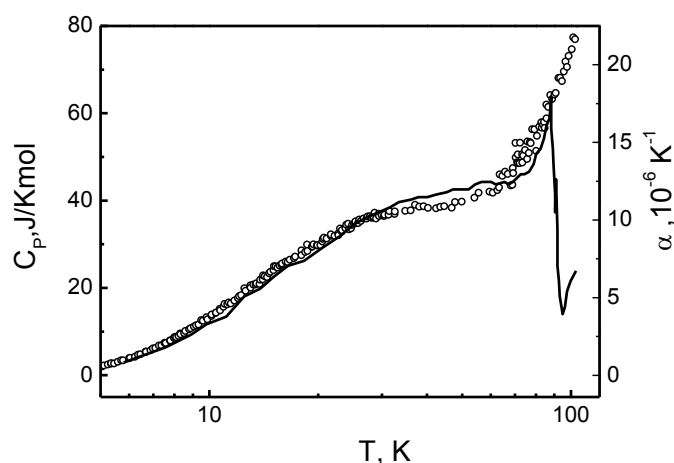


Рис. 5.8 Сопоставление экспериментальных кривых $C_P(T)$ (\circ – наши данные) и $\alpha(T)$ (сплошная линия - работа [248]) фуллерита C_{60} .

В интервале 70 – 86 К для $\alpha(T)$ монокристалла C_{60} [248] наблюдается рост и скачок $\alpha(T)$ при $T_g \approx 86$ К (см. рис. 5.8). Эта особенность также наблюдается на рентгеновских и нейтронографических $\alpha(T)$. Из рис. 5.8 следует, что отношение α/C_P и, соответственно, $\gamma(T)$ испытывают скачок в области стекольного фазового перехода. Скачок $\gamma(T)$ при ориентационных фазовых переходах с $T_g \approx 86$ К и $T_c \approx 260$ К наблюдали в работе [250] фотоакустическим методом. Величины аномалий $\gamma(T)$ (и других физических свойств) при стекольном фазовом переходе существенно меньше, чем при фазовом переходе порядок–беспорядок.

Выводы

5.1. Теплоёмкость фуллерита C_{60} при постоянном давлении исследована в области от 1,2 до 120 К. Анализ полученных результатов и литературных данных выполнен в температурном интервале $0,2 \div 300$ К. Выделен вклад внутримолекулярных колебаний, рассчитанный в рамках модели Эйнштейна.

5.2. Установлено, что экспериментальные данные $C_p(T)$ фуллерита C_{60} ниже 2,3 К описываются зависимостью содержащей линейное и кубическое слагаемые. Определена предельная при $T \rightarrow 0$ К температура Дебая $\theta_0 = 84,4$ К. В интервале от 1,2 до 40 К экспериментальная кривая может быть описана при учете вкладов туннельных вращательных уровней, трансляционных колебаний (в рамках модели Дебая с $\theta_0 = 84,4$ К) и либраций (в рамках модели Эйнштейна с $\theta_{E,lib} = 32,5$ К). Величины характеристических температур θ_0 и $\theta_{E,lib}$ согласуются с кривой плотности состояний, определенной методом неупругого рассеяния нейтронов.

5.3. Показано, что экспериментальные температурные зависимости теплоемкости и теплового расширения пропорциональны в области от 5 до 60 К. Вклад процессов ориентационного разупорядочения становится заметным выше 180 К. В высокотемпературной фазе при 290 К величина теплоемкости решетки при постоянном объеме близка к 4,5 R, что соответствует случаю высокотемпературного предела трансляционных колебаний решетки (3 R) и вращательного движения молекул C_{60} близкого к свободному (1,5 R).

РАЗДЕЛ 6
ТЕПЛОЕМКОСТЬ МАТРИЧНО–ИЗОЛИРОВАННЫХ
МОЛЕКУЛ МЕТАНА В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ПОЛОСТЯХ
ФУЛЛЕРИТА C₆₀: ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Как уже было отмечено в разделе 1, исследования низкотемпературной теплоемкости растворов внедрения простых газов в октаэдрические полости фуллерита C₆₀ находятся на начальном этапе [161, 162]. Теплоемкость раствора внедрения (N₂)_{0,20}C₆₀ (20% октаэдрических полостей заполнены азотом) была исследована в температурном интервале 2–13 К [161]. В работе [161] было показано, что молекулярная примесь азота не приводит в исследованном температурном интервале к гистерезисным явлениям в теплоемкости.

Исследования теплоёмкости раствора (CD₄)_{0,40}C₆₀ выполнены Багацким с соавторами в температурном интервале 1,2 - 120 К [162]. Авторами [162] проанализирована динамика ансамбля молекул CD₄ в октаэдрических полостях C₆₀. Показано, что молекулы CD₄ в октаэдрических полостях C₆₀ вносят существенный вклад в теплоемкость раствора.

Однако полученные авторами работ результаты не позволяли составить целостную картину поведения теплоемкости допированного примесями фуллерита C₆₀ при низких температурах. В частности не были исследованы изотопические эффекты в теплоемкости системы фуллерит–примесь. С этой точки зрения, несомненный интерес представляют представленные в данном разделе выполненные калориметрическим методом исследования низкотемпературной теплоемкости твердого раствора внедрения (CH₄)_{0,4}C₆₀, а также исследования изотопических эффектов в низкотемпературной динамике примесных молекул в твердых растворах (CH₄)_xC₆₀ и (CD₄)_xC₆₀.

6.1. Низкотемпературная теплоемкость твердого раствора внедрения $(\text{CH}_4)_{0,4}\text{C}_{60}$

В данном разделе исследовано влияние примеси молекул метана, обладающих тетраэдрической симметрией, на теплоемкость твердого раствора $(\text{CH}_4)_{0,40}\text{C}_{60}$. Выбор метана в качестве примеси был обусловлен следующими соображениями. Во-первых, влияние молекул примеси метана на теплоемкость фуллерита ранее не изучалось. Во-вторых, эффективный диаметр молекулы метана [237] сравним с размером октаэдрических полостей в кристаллической решетке фуллерита [105], что позволяет их интеркалирование в данные полости. Примесь метана может влиять на параметр кристаллической решетки, температуры фазовых переходов и другие свойства фуллерита.

В-третьих, низкоэнергетические части вращательных спектров А-, Т-, и Е- модификаций молекул CH_4 и CD_4 определяются моментами инерции и суммарными ядерными спинами молекул. В конденсированных системах указанные спектры также зависят от симметрии и величины кристаллического поля, в котором находятся молекулы CH_4 и CD_4 . Тетраэдрическая симметрия молекул значительно упрощает анализ наблюдаемых спектров. Это позволяет использовать молекулы CH_4 и CD_4 в качестве «зондов» для получения информации о кристаллическом поле в октаэдрических полостях решетки фуллерита C_{60} .

В-четвёртых, такие исследования позволяют получить информацию об изотопических эффектах в низкотемпературной динамике матрично-изолированных сферических роторов в октаэдрических полостях фуллерита. Поскольку молекулы CH_4 и CD_4 отличаются моментами инерции и суммарными ядерными спинами их спин-ядерных модификаций [251–253], можно ожидать для молекул CH_4 и CD_4 , расположенных в октаэдрических междуузлиях решетки C_{60} [153, 163] существенного отличия их энергетических спектров вращательного движения и энергии нулевого вращательного движения. Указанные отличия могут проявляться в характере

вращательного движения молекул CH_4 и CD_4 в междуузлиях фуллерита C_{60} и, возможно приводит, к заметному различию нецентрального взаимодействия этих молекул с молекулами C_{60} .

Экспериментальные значения теплоемкости C твердого раствора $(\text{CH}_4)_{0,40}\text{C}_{60}$, нормированные на один моль фуллерита, приведены на рис. 6.1 в области температур 1,4 – 120 К (а) и 1,4 – 4 К (б), соответственно. Экспериментальные данные о молярной теплоемкости C_f чистого фуллерита C_{60} , полученные ранее на этом калориметре (см. раздел 5), также приведены на рис. 6.1. В исследованной области температур теплоемкость раствора увеличивается с температурой. Отношение теплоемкости раствора к теплоемкости фуллерита примерно равно 9 при 1,5 К, 5 при 2 К, 2 при 4 К, 1,5 при 20 К и уменьшается до 1,3 при 116 К.

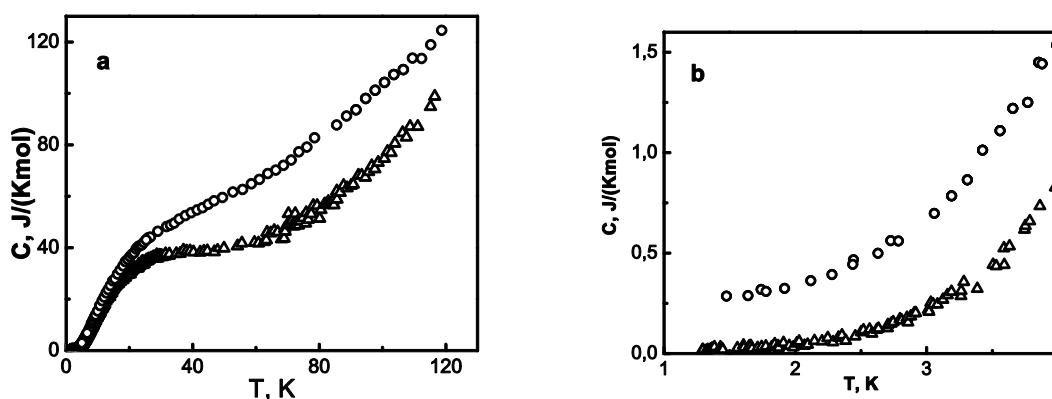


Рис. 6.1 Теплоёмкости C (o) твердого раствора $(\text{CH}_4)_{0,40}\text{C}_{60}$ и фуллерита C_f [раздел 5] (Δ), нормированные на моль C_{60} , в температурных интервалах 1,4 К – 120 К (а) и 1,4 К – 4 К (б).

Согласно данным ЯМР спектроскопии [153] время спин–решеточной релаксации ^{13}C для молекул C_{60} в растворе $\text{CD}_4\text{--C}_{60}$ имеет значение близкое к значению для чистого C_{60} в аналогичном магнитном поле [241].

Авторы работы [153], на основании анализа результатов исследования растворов $(\text{CH}_4)_{0,92}\text{C}_{60}$ и $(\text{CD}_4)_{0,88}\text{C}_{60}$ методом неупругого рассеяния нейтронов, сделали вывод, что интеркалирование фуллерита молекулами CH_4 и CD_4

приводит к относительно небольшому уменьшению частот трансляционных и либрационных мод фуллерита. В работе [254] на примере K_3C_{60} было показано, что допирование фуллерита приводит к пренебрежимо малым изменениям Дебаевского вклада, характеризующего трансляционные колебания решетки, и Эйнштейновского вклада, характеризующего ориентационных колебаний молекул C_{60} , в теплоемкость системы.

Таким образом, интеркалирование фуллерита молекулами CH_4 и CD_4 слабо влияет на трансляционные и ориентационные колебания молекул C_{60} [153], а превышение теплоемкости раствора $(CH_4)_{0,40}C_{60}$ над C_f фуллерита C_{60} вызвано, в основном, вращательным и трансляционным движениями молекул CH_4 в октаэдрических полостях решетки.

Анализ $C(T)$ выполнен в рамках предположения, что теплоемкость матрицы, обусловленная решеточными и внутримолекулярными колебаниями молекул C_{60} , такая же, как и в случае чистого фуллерита C_{60} . Поэтому составляющую теплоемкости C_{CH_4} , обусловленную локальными трансляционными и вращательными степенями свободы молекул CH_4 , мы определили вычитанием теплоемкость C_f чистого фуллерита C_{60} из экспериментальных данных о теплоемкости $C(T)$ раствора $(CH_4)_{0,40}C_{60}$.

Температурная зависимость молярной теплоемкости $C_{CH_4}(T)$, приведена на рис. 6.2 в области температур 1,4 – 120 К (а) и 1,4 – 18 К (б), соответственно. Обращает внимание, что в области температур 7–8 К разброс данных $C_{CH_4}(T)$, заметно больше, чем при других температурах. По-видимому, это обусловлено фазовыми переходами первого рода в ориентационном стекле раствора $CH_4 - C_{60}$. Фазовые превращения первого рода в области температур 4–6 К в ориентационном стекле были обнаружены при исследовании теплового расширения $\alpha(T)$ растворов CH_4-C_{60} и CD_4-C_{60} . Установлено, что эти переходы проявляются в наличии гистерезисов и максимумов на температурных зависимостях $\alpha(T)$ [158, 159].

На рис. 6.2 показаны рассчитанные кривые теплоемкости, обусловленные локальными трансляционными колебаниями (C_{tr} , кривая 2) и либрациями (C_{lib} ,

кривая 3), а также туннельным вращением молекул CH_4 в потенциальном поле октаэдрических полостей решетки фуллерита для равновесного ($C_{rot, eq}$, кривая 4) и «замороженного» высокотемпературного ($C_{rot, high}$, кривая 5 на рис. 6.2 б) распределений спин-ядерных модификаций молекул CH_4 . Суммарная теплоемкость $C_{calc} = C_{tr} + C_{lib} + C_{rot, eq}$ показана кривой 1. C_{tr} и C_{lib} были рассчитаны в рамках модели Эйнштейна. Расчет C_{tr} был выполнен с использованием значения характеристической температуры Эйнштейна $\theta_{tr} = 126,5$ К, полученного из данных по неупругому рассеянию нейтронов [153]. Значение характеристической температуры Эйнштейна $\theta_{lib} = 67$ К, использованное для расчета C_{lib} , было определено из условия наилучшего согласия между экспериментальной и расчетной кривыми $C_{\text{CH}_4}(T)$. На рис. 6.2а видно, что кривой C_{calc} можно описать экспериментальные значения $C_{\text{CH}_4}(T)$ в области 8 – 35 К.

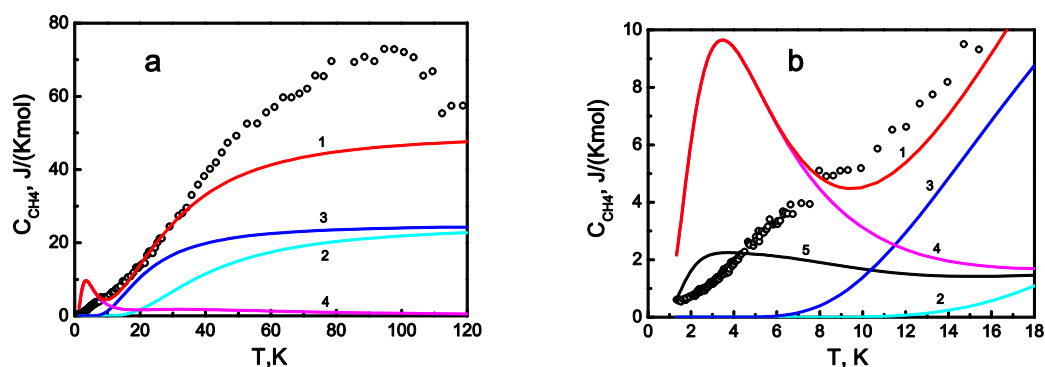


Рис. 6.2 Вклад C_{CH_4} (о) молекул CH_4 в теплоёмкость раствора C в области температур а) 1,4–120 К и б) 1,4–18 К. Рассчитанные значения молярной теплоемкости, обусловленные локальными трансляционными (C_{tr} , кривая 2) и либрационными (C_{lib} , кривая 3) колебаниями, а также туннельным вращением молекул CH_4 для равновесного ($C_{rot, eq}$, кривая 4) и высокотемпературного ($C_{rot, high}$, кривая 5 на рис. 4б) распределений модификаций. Суммарная теплоемкость $C_{calc} = C_{tr} + C_{lib} + C_{rot, eq}$ (кривая 1).

С повышением температуры выше 35 К кривая $C_{\text{CH}_4}(T)$ растет, достигая максимума при температуре ≈ 90 К. При дальнейшем возрастании температуры

кривая $C_{CH_4}(T)$ понижается. Спад $C_{CH_4}(T)$ при $T > 90$ К обусловлен, в основном, изменением характера вращательного движения молекул CH_4 от либрационных колебаний к заторможенному вращению. Согласно ЯМР исследованиям раствора $CH_4 - C_{60}$ [153] при 120 К вращательное движение молекул CH_4 в октаэдрических полостях фуллерита слабо заторможено.

В области 35 – 90 К рассчитанная теплоемкость C_{calc} меньше значений $C_{CH_4}(T)$. Как и в случае раствора $(CD_4)_{0,40}(C_{60})$ [162] мы предполагаем, что расхождение между $C_{CH_4}(T)$ и C_{calc} обусловлено «дополнительными» вращательными возбуждениями молекул CH_4 в области ориентационного фазового перехода из стекольной фазы в ориентационно упорядоченную фазу молекул C_{60} . Согласно [153] движение молекул CH_4 слабо влияет на трансляционные и вращательные решеточные колебания молекул C_{60} в растворе, тогда как движение молекул C_{60} заметно влияет на локальные трансляционные и вращательные колебания молекул CH_4 . В растворе $(CH_4)_{0,40}C_{60}$ при переходе из фазы ориентационного стекла в ориентационно упорядоченную фазу, изменяется характер вращательного движения молекул C_{60} , что и приводит к «дополнительным» вращательным возбуждениям молекул CH_4 .

6.2. Туннельное вращение и спин–ядерная конверсия молекул CH_4 в полостях C_{60}

Как видно на рис. 6.2 (b), в области температур ниже 8 К доминирует вклад туннельного вращения молекул CH_4 в $C_{CH_4}(T)$. $C_{CH_4}(T)$ определяется низко лежащими энергетическими уровнями вращательных спектров А–, Т–, и Е– спин–ядерных модификаций молекул CH_4 и соотношением между характеристическим временем конверсии молекул CH_4 τ_{CH_4} и временем t_m одного измерения теплоёмкости [255]. Низкоэнергетические части спектров А–, Т–, и Е– модификаций молекул CH_4 и CD_4 определяются вращательными постоянными молекул, суммарными спинами ядер А–, Т–, и Е– модификаций молекул, а также симметрией и величиной кристаллического поля в полостях

фуллерита. Нижайшее энергетическое состояние имеет модификация А–, поэтому при $T = 0$ К в равновесии все молекулы метана находятся в этом состоянии. При $T > 0$ К равновесное распределение А–, Т– и Е– модификаций молекул CH_4 устанавливается вследствие конверсии. Конверсия – переход молекулы из одной спин–ядерной модификации в другую. Это явление имеет чисто квантовую природу и проявляется в макроскопических свойствах измеряемых физических величин.

На рис. 6.3 приведены низкоэнергетические части вращательных спектров А–, Т– и Е– модификаций молекул CH_4 в октаэдрической полости фуллерита, определенные нами из данных работы [232]. Теплоемкость для равновесного распределения модификаций $C_{rot, eq}$ (см. рис. 6.2а, кривая 4) рассчитана в случае «быстрой» конверсии ($\tau_{\text{CH}_4} \ll t_m$), когда конверсия протекает настолько быстро, что в любой момент распределение концентраций спин–ядерных модификаций метана при температуре опыта можно считать равновесным. Такая ситуация реализуется, если время конверсии меньше, чем время t_m измерения одного экспериментального значения теплоемкости. В этом случае при расчете теплоемкости используется единый энергетический вращательный спектр, объединяющий все уровни модификаций.

Теплоемкость для высокотемпературного распределения модификаций $C_{rot, high}(T)$ (смотри рис. 6.2а, кривая 5) рассчитана в случае отсутствия конверсии ($\tau_{\text{CH}_4} \gg t_{ex} \gg t_m$), когда за время измерений t_{ex} во всей температурной области (несколько недель) распределение концентраций модификаций остается постоянным и равным высокотемпературному «замороженному» распределению: $x_A : x_T : x_E = 5:9:2$. Такая ситуация может реализоваться, если при всех температурах эксперимента скорость конверсии настолько мала, что за время t_{ex} концентрации модификаций заметно не изменяются. Поэтому $C_{rot, high}(T)$ может быть представлена в виде $C_{rot, high}(T) = (5/16)C_A(T) + (9/16)C_T(T) + (2/16)C_E(T)$, где молярные теплоёмкости $C_{A, rot}$, $C_{T, rot}$, $C_{E, rot}$ определяются только переходами между энергетическими уровнями в спектре каждой модификации.

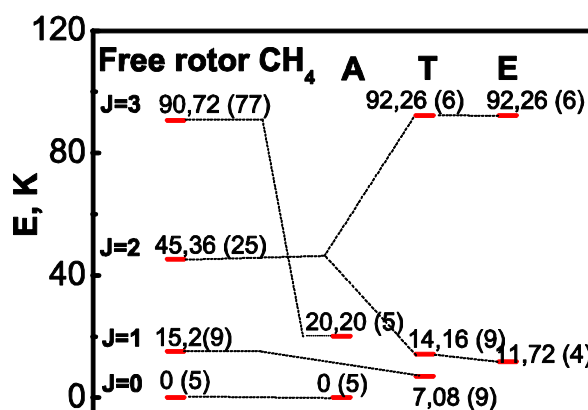


Рис. 6.3 Низкоэнергетические части вращательных спектров свободных молекул CH_4 [251] и молекул CH_4 , находящихся в потенциальном поле октаэдрических полостей фуллерита C_{60} [153] для A-, T- и E- спин-ядерных модификаций. J – вращательное квантовое число; энергия (вырождение энергетических уровней приведена в скобках справа).

Как видно на рис. 6.2b, экспериментальная теплоемкость $C_{\text{CH}_4}(T)$ не описывается рассчитанными кривыми $C_{\text{rot, eq}}$ и $C_{\text{rot, high}}(T)$. При τ_{CH_4} порядка t_m теплоёмкость $C_{\text{CH}_4}(T)$ определяется количеством молекул CH_4 , в которых за время t_m прошла конверсия [255]. Характеристическое время $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ конверсии молекул CH_4 описывается выражением [255]:

$$\tau_{\text{CH}_4}(T) = -t_m / \ln(1 - K'), \quad (6.1)$$

где $K' = C_{\text{CH}_4} / C_{\text{rot, eq}}$ — доля молекул CH_4 от равновесного распределения, в которых за время t_m прошла конверсия.

Время охлаждения калориметра от 5 К до 1,4 К и установления стационарного температурного хода калориметра составляло около 10 ч. За это время в образце устанавливалось близкое к равновесному распределение модификаций молекул CH_4 . При этом преобладающая часть молекул находится

в основном состоянии модификации A -. В нашем эксперименте $\tau_{CH_4}(T)$ порядка t_m и $C_{CH_4}(T)$ определяется количеством молекул CH_4 , в которых за эффективное время t_m одного измерения теплоемкости прошла конверсия [255].

В области температур выше 8 К $C_{CH_4}(T)$ соответствует случаю равновесного распределения модификаций молекул CH_4 .

Относительно быстрый спад теоретических значений $C_{rot, eq}$ с ростом температуры в области 8 – 14 К определяется тем обстоятельством, что при расчёте $C_{rot, eq}$ необходимо учитывать более высоколежащие, чем приведенные на рис. 6.3, энергетические уровни ротора.

В интервале температур 2 К – 7,5 К нами были определены $K'(T) = C_{CH_4}/C_{rot, eq}$ и усредненные экспериментальные значения t_m . Пользуясь выражением (6.1) и величинами $K'(T)$, $t_m(T)$ нами рассчитана температурная зависимость характеристического времени конверсии молекул CH_4 $\tau_{CH_4}(T)$ в фуллерите. Зависимости $\tau_{CH_4}(T)$ и $\tau_{CD_4}(T)$ [162] в растворах $(CH_4)_{0,40}C_{60}$ и $(CD_4)_{0,40}C_{60}$ приведены на рис. 6.4 Видно, что характер зависимостей $\tau_{CH_4}(T)$ и $\tau_{CD_4}(T)$ качественно подобен. С повышением температуры $\tau_{CH_4}(T)$ и $\tau_{CD_4}(T)$ уменьшаются. При температуре 4 К τ_{CH_4} в $\approx 4,7$ раза больше, чем τ_{CD_4} [162].

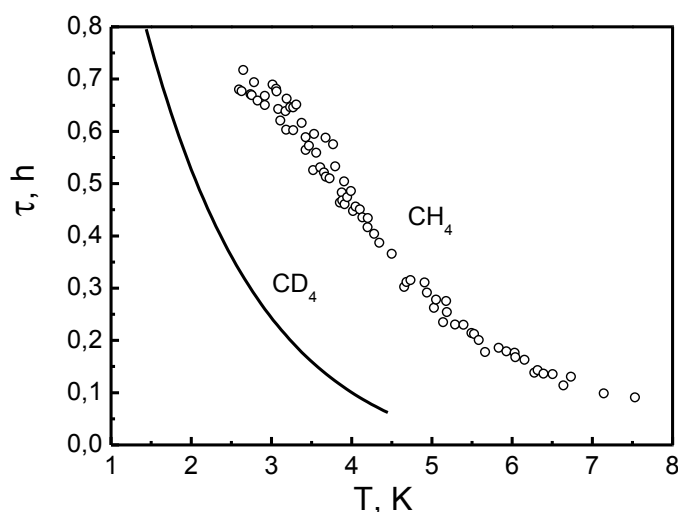


Рис. 6.4 Характеристические времена конверсии $\tau_{CH_4}(T)$ (кружки) и $\tau_{CD_4}(T)$ [162] (сплошная кривая) молекул CH_4 и CD_4 в октаэдрических полостях фуллерита.

6.3. Изотопические эффекты в теплоемкости молекул CH_4 и CD_4 в растворах внедрения $(\text{CH}_4)_{0,4}\text{C}_{60}$ и $(\text{CD}_4)_{0,4}\text{C}_{60}$ выше 8 К

Изотопические эффекты в $C_{\text{CH}_4}(T)$ и $C_{\text{CD}_4}(T)$ иллюстрируются на рис. 6.5 в области температур 1,2–120 К (а) и в области температур 1,2–18 К (б). Отличие масс молекул метана и дейтерометана ($M_{\text{CH}_4}/M_{\text{CD}_4} = 0,8$) относительно невелико, в то время как их моменты инерции ($I_{\text{CH}_4}/I_{\text{CD}_4} = 0,508$), суммарные ядерные спины A -, T - и E -модификаций молекул ($S = 2, 1, 0$ и $S = 4, 2, 0$ соответственно) а также магнитные моменты легких атомов ($\mu_{\text{H}}/\mu_{\text{D}} = 3,268$) существенно отличаются.

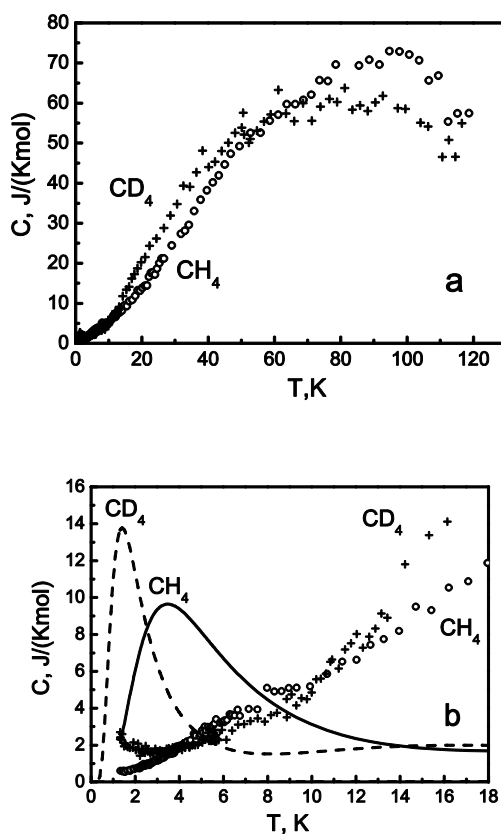


Рис. 6.5 Изотопические эффекты в $C_{\text{CH}_4}(T)$ (незакрашенные кружки) и $C_{\text{CD}_4}(T)$ [162] (крестики) в области температур а) 1,2–120 К и б) 1,2–18 К. Сплошная и пунктирная кривые на рис. 6.5b – рассчитанные значения теплоемкости $C_{\text{rot, eq}}$, обусловленные туннельным вращением молекул CH_4 и CD_4 для равновесного распределения модификаций.

Указанные отличия приводят к изотопическим эффектам в теплоёмкостях $C_{CH_4}(T)$ и $C_{CD_4}(T)$ примесных молекул CH_4 и CD_4 . Замена в растворах CH_4 – C_{60} молекул CH_4 на молекулы CD_4 относительно слабо влияет на трансляционную подсистему и радикально влияет на физические свойства вращательной подсистемы молекул CH_4 и CD_4 при гелиевых температурах, где проявления квантовых эффектов максимальны.

В интервале температур 12 – 40 К изотопический эффект обусловлен, в основном, различием частот локальных трансляционных и либрационных колебаний молекул CH_4 и CD_4 . Величины температур Эйнштейна трансляционных ($\theta_{CH_4,tr}$; $\theta_{CD_4,tr}$) и либрационных ($\theta_{CH_4,lib}$; $\theta_{CD_4,lib}$) колебаний молекул CH_4 и CD_4 приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Температуры Эйнштейна трансляционных ($\theta_{CH_4,tr}$, $\theta_{CD_4,tr}$) и либрационных ($\theta_{CH_4,lib}$, $\theta_{CD_4,lib}$) колебаний молекул CH_4 и CD_4 [162] в октаэдрических полостях фуллерита C_{60} .

	θ_{tr} , К	θ_{lib} , К
CH_4	126.5	67
CD_4	112.6	51

Как отмечалось ранее, в $C_{CD_4}(T)$ и $C_{CH_4}(T)$ вносят вклад «дополнительные» возбуждения молекул CH_4 и CD_4 , возникающие вследствие связи между движениями молекул C_{60} решетки и молекул примеси в области ориентационных фазовых переходов из стекольной фазы в ориентационно упорядоченную фазу растворов.

Кривая $C_{CH_4}(T)$ на рис. 6.5 лежит выше кривой $C_{CD_4}(T)$ при температурах от 80 до 120 К. Одной из возможных причин такого расхождения является неопределенность в концентрациях молекул CH_4 и CD_4 . Отметим также, что такое поведение $C_{CD_4}(T)$ и $C_{CH_4}(T)$ имеет корреляцию с влиянием молекул примеси CH_4 и CD_4 на параметр решетки фуллерита. Параметр решетки a

растворов $(\text{CH}_4)_{0,91}\text{C}_{60}$, $(\text{CD}_4)_{0,87}\text{C}_{60}$ при температуре около 300 К увеличивается относительно чистого C_{60} ($a = 14,153 \text{ \AA}$) на $0,026 \text{ \AA}$ и $0,016 \text{ \AA}$, соответственно [153].

6.4. Квантовые изотопические эффекты в теплоемкости молекул CH_4 и CD_4

Разности энергий между низко лежащими энергетическими уровнями вращательных спектров $A-$, $T-$ и $E-$ модификаций молекул CH_4 в октаэдрических полостях решетки в растворе $(\text{CH}_4)_{0,92}(\text{C}_{60})$ определены в работе [153] методом неупругого рассеяния нейтронов. В работе [153] установлено, что: 1) время релаксации заселенностей вращательных энергетических уровней, находящихся выше основного состояния для $A-$ и $T-$ модификаций молекул CH_4 , мало; 2) время конверсии $t_{1/2}$ между основными состояниями $A-$ и $T-$ модификаций молекул CH_4 при $T \approx 4 \text{ К}$ примерно равно 2,6 ч. [153].

Ниже 14 К, когда вклады трансляционных и либрационных мод экспоненциально уменьшаются, и в макроскопическом масштабе проявляются квантовые закономерности изотопический эффект в $C_{\text{CH}_4}(T)$ и $C_{\text{CD}_4}(T)$ имеет сложный характер. При $T < 8 \text{ К}$ и $T < 6 \text{ К}$ $C_{\text{CH}_4}(T)$ и $C_{\text{CD}_4}(T)$, соответственно, описываются туннельным вращением молекул CH_4 и CD_4 . Изотопический эффект обусловлен различиями между вращательными спектрами спин-ядерных модификаций молекул CH_4 и CD_4 и скоростями конверсии между нижайшими туннельными уровнями модификаций (смотри рис. 6.4). Вращательная постоянная молекул CH_4 в 2 раза больше, чем молекул CD_4 . Поэтому расстояния между вращательными туннельными энергетическими уровнями модификаций молекул CH_4 в 2 раза больше, чем в случае молекул CD_4 . Расхождения в значениях вырождений уровней обусловлены различиями в суммарных ядерных спинах модификаций молекул. В случае равновесного распределения модификаций молекул CH_4 и CD_4 (быстрая конверсия) изотопический эффект в $C_{\text{CH}_4}(T)$ и $C_{\text{CD}_4}(T)$ обусловлен различиями кривых

$C_{rot, eq}$, показанных на рис. 6.5b сплошной и пунктирной линиями для молекул CH_4 и CD_4 , соответственно. Кроме того, скорость конверсии молекул CD_4 при температурах ниже 5 К в несколько раз выше, чем молекул CH_4 (смотри рис. 6.4). Расхождения и характер экспериментальных температурных зависимостей $\tau_{\text{CH}_4}(T)$ и $\tau_{\text{CD}_4}(T)$ [162] в твердых растворах внедрения, как и в твердых растворах замещения $(\text{CH}_4)_x\text{Kr}$ [255,256], $(\text{CD}_4)_x\text{Kr}$ [257,258] качественно согласуются с теоретическими работами [259,260] о конверсии в многоатомных молекулах.

В отличие от двухатомных молекул [259–262], в многоатомных молекулах при низких температурах доминируют другие механизмы конверсии – гибридный [263] и квантовая релаксация [264]. Согласно теории гибридного механизма конверсии [263] максимальная скорость конверсии определяется внутримолекулярным магнитным взаимодействием между ядрами водорода в молекулах CH_4 (дейтерия в CD_4) и межмолекулярным нецентральным взаимодействием между ближайшими молекулами CH_4 или CD_4 и C_{60} . Внутримолекулярное взаимодействие изменяет суммарные спины ядер, а межмолекулярное нецентральное взаимодействие обеспечивает переходы между вращательными состояниями с передачей энергии конверсии решётке. При низких температурах доминирует гибридный механизм конверсии [263]. Нецентральное взаимодействие между молекулами CD_4 и C_{60} больше, чем между молекулами CH_4 и C_{60} , вследствие меньшей величины амплитуды нулевых ориентационных колебаний и большей величины эффективного электрического октупольного момента в основном состоянии молекулы CD_4 . Поэтому, вероятность передачи энергии конверсии молекул CD_4 кристаллической решетке фуллерита больше, чем в случае молекул CH_4 и, соответственно, выше скорость конверсии молекул CD_4 .

С ростом температуры увеличивается вклад механизма конверсии – «квантовая релаксация» [264]. Согласно [264], скорость конверсии определяется изменением суммарного спина молекул, вследствие внутримолекулярного взаимодействия между магнитными моментами

протонов (дейтронов), и туннельным обменом состояниями между модификациями, имеющими равные уровни энергии (конверсия реализуется без участия фононов). Вращательный спектр молекул CD_4 в фуллерите C_{60} в 2 раза сжат по сравнению со спектром молекул CH_4 . Поэтому при равных температурах ниже 5 К скорость конверсии молекул CD_4 больше, чем молекул CH_4 . В области температур 1,3–5,5 К и 1,4–8 К экспериментальные теплоёмкости $C_{\text{CD}_4}(T)$ и $C_{\text{CH}_4}(T)$ определяются количеством молекул, в которых за эффективное время t_m одного измерения теплоёмкости прошла конверсия [255]. При температурах выше $\approx 5,5$ К и ≈ 8 К теплоёмкости $C_{\text{CD}_4}(T)$ и $C_{\text{CH}_4}(T)$ соответствуют равновесным распределениям модификаций молекул.

Выводы

6.1. Впервые исследована теплоёмкость твердого раствора внедрения $(\text{CH}_4)_{0,4}\text{C}_{60}$ в температурном интервале 1,4 – 120 К. Выделен вклад (C_{CH_4}) ансамбля матрично–изолированных в октаэдрических полостях решетки фуллерита молекул CH_4 в теплоёмкость раствора. Проведено сопоставление вкладов молекул CH_4 (C_{CH_4}) и CD_4 (C_{CD_4}) в теплоёмкости растворов $(\text{CH}_4)_{0,40}\text{C}_{60}$ и $(\text{CD}_4)_{0,40}\text{C}_{60}$.

6.2. Установлено, что при температурах выше 80 К изменяется характер вращательного движения молекул CH_4 и CD_4 от либрационных колебаний к заторможенному вращению. В областях температур 8 – 35 К и 15 – 35 К $C_{\text{CH}_4}(T)$ и $C_{\text{CD}_4}(T)$ удовлетворительно описываются вкладами трансляционных и либрационных колебаний, а также туннельным вращением молекул CH_4 и CD_4 для равновесного распределения спин–ядерных модификаций. Изотопический эффект обусловлен, в основном, различиями частот локальных трансляционных и ориентационных колебаний молекул CH_4 и CD_4 .

6.3. При $T < 7$ К определены характеристические времена конверсии между нижайшими туннельными уровнями модификаций молекул CH_4 . Изотопический эффект в $C_{\text{CH}_4}(T)$ и $C_{\text{CD}_4}(T)$ обусловлен различиями как между

характеристическими временами конверсии, так и между вращательными спектрами спин-ядерных модификаций молекул CH_4 , CD_4 . Температурные зависимости характеристических времен конверсии между модификациями молекул CH_4 и CD_4 указывают, что в многоатомных молекулах доминируют механизмы конверсии – гибридный и квантовая релаксация.

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе было решено важное научное задание, которое имеет существенное значение для физики низких температур, а именно: экспериментально определены особенности низкотемпературной теплоемкости углеродных нанотрубок и фуллеритов, чистых и допированных газами, обусловленные как низкоразмерностью, структурой и геометрией данных систем, так и туннельным вращением и спин-ядерной конверсией примесных молекул.

Основные оригинальные результаты диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

1. Обнаружено, что в интервале температур от 5 до 105 К температурная зависимость теплоемкости связок одностенных углеродных нанотрубок меняется от квадратичной, характерной для квазидвухмерных систем, к линейной, характерной для квазиодномерных систем. Установлено, что плотность состояний фононов связок нанотрубок зависит линейно от энергии в низкоэнергетической области спектра. Такое поведение объясняется доминирующим вкладом тепловых возбуждений между нанотрубками в связках при гелиевых температурах.
2. Экспериментально определена теплоемкость одномерных цепочек адсорбатов ксенона и азота в канавках связок одностенных углеродных нанотрубок и определены частоты продольных мод фононов на краю зоны Бриллюэна. Показано, что для таких цепочек температурные зависимости теплоёмкости в интервале температур 2 – 4 К имеют близкую к линейной зависимость и определяются, в основном, вкладом продольных мод. Вклад ориентационных колебаний молекул азота в теплоемкость цепочек становится существенным выше 15 К.
3. Экспериментально обнаружено резкое увеличение теплоёмкости 1D цепочек ксенона выше 28 К и это увеличение описано в рамках предложенной модели одиночных тепловых вакансий. Определены энтальпия и энтропия

образования одиночных тепловых вакансий, а также температурная зависимость концентрации вакансий.

4. Показано, что температурные зависимости теплоёмкости и коэффициента линейного теплового расширения фуллерита C_{60} пропорциональны в интервале температур от 5 до 63 К. Определены вклады внутримолекулярных колебаний и колебаний решетки в теплоемкость фуллерита C_{60} в широкой области температур. Установлено, что в интервале температур от 1,2 до 40 К теплоемкость решетки C_{60} описывается суммой вкладов: туннельных вращательных уровней, трансляционных и ориентационных колебаний, для которых определены значения температур Дебая и Эйнштейна.
5. Обнаружены изотопические эффекты в теплоемкости растворов внедрения молекул метана и дейтерометана в фуллерите C_{60} . Установлено, что ниже 8 К изотопический эффект в теплоемкости растворов определяется туннельным вращением молекул и обусловлен различиями скоростей конверсии и вращательных спектров спин–ядерных модификаций молекул метана и дейтерометана.
6. Впервые определено характеристическое время конверсии молекул метана матрично–изолированных в октаэдрических полостях решетки фуллерита C_{60} . Показано, что отличия в температурных зависимостях характеристических времен конверсии молекул метана и дейтерометана качественно согласуются с теорией конверсии многоатомных молекул.

Автор искренне благодарен научному руководителю доктору физико–математических наук М. И. Багацкому за повседневную творческую помощь и руководство научной работой. Автор признателен кандидату физико–математических наук В. В. Сумарокову и доктору физико–математических наук А. В. Долбину за всестороннюю помощь и сотрудничество, а также коллективу отдела тепловых свойств молекулярных кристаллов за благожелательное отношение, помощь и поддержку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagatskii M. I. 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. Bagatskii M. I. 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. Bagatskii M. I. 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. Bagatskii M. I. 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. Bagatskii M. I. 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 // In materials of the Mediterranean – East – Europe Meeting “Multifunctional nanomaterial” NanoEuroMed 2011, P. 150, Uzhgorod, Ukraine, May 12–14, 2011.
 10. Bagatskii M. I. 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** // In book of abstracts International conference “Advanced Carbon Nanostructures” ACNS 2011, P. 112, St. Petersburg, Russia, July 4–8, 2011.
 11. **Barabashko M. S.** The influence of nitrogen saturation on specific heat of carbon nanotube bundles / **M. S. Barabashko**, M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin // In book of abstracts 3rd International conference for young scientist “Low temperature physics” ICYS–LTP–2012, P. 170, Kharkiv, Ukraine, May 3–7, 2012.
 12. Bagatskii M. I. Heat capacity of single-walled carbon nanotube bundles saturated with nitrogen / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov, A. V. Dolbin // In book of abstracts International conference on theoretical physics “Dubna – Nano 2012”, P. 25, Dubna, Russia, July 9–14, 2012.
 13. Bagatskii M. I. 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 //In book of abstracts 9th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals CC–2012, P. 100, Odessa, Ukraine, September 2–8, 2012.
14. Bagatskii M. I. Dynamics of CH₄ molecules trapped in cavities of fullerite C₆₀ / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov // In the book of abstracts 4th International conference for Young Scientists Low temperature physics” , ICYS – LTP – 2013. — P. 135, June 3–7, 2013, Kharkov, Ukraine.
15. Bagatskii M.I. 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** // In the book of abstracts International Conference Advanced Carbon Nanostructures, ACNS’2013 – P. 105, St. Petersburg, Russia, July 1 – 3, 2013.
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. //In book of abstracts 3rd Conference-School for Young Scientists “Advanced Carbon Nanostructures and Methods of Their Diagnostics” CSYS’2013, P. 28, St. Petersburg, Russia, July 3, 2013.
17. Bagatskii M. I. 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** // In the book of abstracts “1nd International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials”, NANO – 2013. — P. 202, Bukovel, Ukraine, 25 August – 1 September 2013.
18. Bagatskii M. I. Heat capacity of fullerite C₆₀ / M. I. Bagatskii, **M. S. Barabashko**, V. V. Sumarokov // In the book of abstracts “10th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals”, CC – 2014. — P. 54, Almaty, Kazakhstan, August 31 – 7 September 2014.
19. **Barabashko M. S.** The contribution of the disordering effects to the heat capacity of the 1D xenon chains / **M. S. Barabashko**, M. I. Bagatskii,

- V. V. Sumarokov // In the book of abstracts 5th International conference for Young Scientists “Low temperature physics”, ICYS – LTP – 2014. — P. 157, Kharkov, Ukraine, June 2–6, 2014.
20. Bagatskii M. I. 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 // In the book of abstracts “2nd International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials”, NANO – 2014. — P. 118, Lviv, Ukraine, August 27–30, 2014.
21. **Barabashko M. S.** The experimental heat capacity of fullerite C₆₀ / **M. S. Barabashko**, M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov // In the book of abstracts 3rd International Summer School “ Nanotechnology: from fundamental research to innovations”, NANO – 2014. — P. 11, Yaremche, Ukraine, August 23–26, 2014.
22. Saito R. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀ / R. Saito, M. Fujika, G. Dresselhaus [et al.] // Phys. Rev B. — 1992. — V. 46, № 3. — P. 1804 – 1811.
23. Раков. Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. — 376 с.
24. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Physical properties of carbon nanotubes – Imperial College Press, 1998 — 274 p.
25. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature — 1991. — V. 354. — P. 56 – 58.
26. Косаковская З. Я. Нановолоконная углеродная структура / З. Я. Косаковская, Л. А. Чернозатонский, Е. А. Федоров // Письма в ЖЭТФ. — 1992. — Т. 56. №. 1. — С. 26 – 30.
27. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature — 1993. — V. 363. — P. 603 — 605.
28. Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future / S. Iijima // Physica B — 2002. — V. 323. — P.1 – 5.

29. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G, Eklund P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes – San Diego, Academic Press — 1996. — 965 p.
30. Thess A. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes / A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev [et al.] // Science — 1996. — V. 273. — P. 483 – 487.
31. Tetali S. Unravelling the mechanisms behind mixed catalysts for the high yield production of single-walled carbon nanotubes / S. Tetali, M. Zaka, R. Schönfelder [et al.] // Amer. Chem. Soc. Nano — 2009. — V. 3. — P. 3839–3844.
32. Ci L. Double wall carbon nanotubes promoted by sulfur in a floating iron catalyst CVD system / L. Ci, Z. Rao, Z. Zhou [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2002. — V. 359. — P. 63 – 67.
33. Yuan L. Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes / L. Yuan, K. Saito, W. Hu [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2001. — V. 346. — P. 23 – 28.
34. Lyshevski S. E. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Third Edition, Seven Volume Set — CRC Press — 2014. — P. 6290.
35. Montroll E. W. Size Effect in Low Temperature Heat Capacities / E. W. Montroll // J. Chem. Phys. — 1950. — V. 18. — P. 183 – 185.
36. Wallis R. F. Surface effects on lattice vibrations / R. F. Wallis // Surf. Sci. — 1964. — V. 2. — P. 146 – 155.
37. Huang M. J. A theoretical study of the specific heat and Debye temperature of low-dimensional materials / M. – J. Huang, T. – M. Chang, C. – K. Liu [et al.] // Inter. J. Heat. Mass. Transf. — 2008. — V. 51. — P. 4470 — 4479.
38. Xiao Y. Surface and quantum-size effects on the specific heat of layered and nonlayered nanotubes / Y. Xiao, X. H. Yan, D. L. Wang [et al.] // Eur. Phys. J. B — 2008. — V. 66. — P. 433 – 438.
39. Chávez E. Calculation of the specific heat in ultra-thin free-standing silicon membranes / E. Chávez, J. Cuffe, F. Alzina [et al.] // J. Physics: Conf. Ser. — 2012. — V. 395. — P. 012105 (1 –7).

40. Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки — изд-во "Наука" — 1972. — 281 с.
41. Тарасов В. В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур / В. В. Тарасов // ЖФХ. — 1950. — Т. 24. — с. 111.
42. Тарасов В. В. Водородные связи в кристаллах и стеклах и квантовая теория теплоемкости цепных и слоистых структур / В. В. Тарасов // ЖФХ. — 1952. — Т. 26. — с. 759.
43. Лифшиц И. М. О теплоемкости тонких пленок и игл при низких температурах / И. М. Лифшиц // ЖЭТФ. — 1952. — Т. 22. — с. 471 – 474.
44. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. — М: "Химия", — 1976. — 216 с.
45. Мревлишвили Г. М. Низкотемпературная калориметрия биологических макромалекул / Г. М. Мревлишвили // УФН. — 1979. — Т. 128. — с. 273 – 312.
46. Hone J. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials / J. Hone, M. C. Llaguno, M. J. Biercuk [et al.] // Appl. Phys. A. — 2002. — V. 74. — с. 339 – 343.
47. Benedict L. X. Heat capacity of carbon nanotubes / L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen // Sol. Stat. Comm. — 1996. — V. 100. — p. 177 – 180.
48. Hepplestone S. P. Size and temperature dependence of the specific heat capacity of carbon nanotubes / S. P. Hepplestone, A. M. Ciavarella, C. Janke [et al.] // Surf. Sci. — 2006. — V. 600. — p. 3633 – 3636.
49. Wu M. C. H. Thermal conductivity of carbon nanotubes with quantum correction via heat capacity / M. C. H. Wu and J.-Yu Hsu // Nanotechnology — 2009. — V. 20. — p. 145401 (1–6).
50. Sparavigna A. Lattice specific heat of carbon nanotubes / A. Sparavigna // J. Therm. Anal. Calorim. — 2008. — V. 93. — p. 983 – 986.

51. Cao J. X. Exact study of lattice dynamics of single-walled carbon nanotubes / J. X. Cao, X. H. Yan, Y. Xiao [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 67. — p. 045413 (1–6).
52. Popov V. N. Low-temperature specific heat of nanotube systems / V. N. Popov // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — p. 153408 (1–4).
53. Prylutsky Y. I. Evolution of the specific heat of the single-walled carbon nanotubes with thermal treatment / Y. I. Prylutsky, O. V. Ogloblya, and P. Scharff // *Visnik KNU Phys. Mat. Sci.* — 2002. — N 4. — p. 397 – 400.
54. Dobardžić E. Single-wall carbon nanotubes phonon spectra: Symmetry-based calculations / E. Dobardžić, I. Milošević, B. Nikolić [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — P. 045408 (1–9).
55. Zhang S. Specific heat of single-walled carbon nanotubes / S. Zhang, M. Xia, S. Zhao [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — P. 075415 (1–7).
56. Li C. Quantized molecular structural mechanics modeling for studying the specific heat of single-walled carbon nanotubes / C. Li and T.-W. Chou // *Phys. Rev. B.* — 2005. — V. 71. — P. 075409 (1–6).
57. Mizel A. Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes / A. Mizel, L. X. Benedict, M. L. Cohen [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1999 — V. 60. — p. 3264–3270.
58. Hone J. Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes / J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes [et al.] // *Science* — 2000. — V. 289. — p. 1730–1733.
59. Lasjaunias J. C. Low-temperature specific heat of single-wall carbon nanotubes / J. C. Lasjaunias, K. Biljaković, Z. Benes [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 65. — p. 113409 (1–4).
60. Lasjaunias J. C. Low-energy vibrational excitations in carbon nanotubes studied by heat capacity / J. C. Lasjaunias, K. Biljaković, P. Monceau [et al.] // *Nanotechnology* — 2003. — V. 14. — p. 998 – 1003.

61. Чишко К. А. Теплоемкость ксенона, адсорбированного в канавках наносвязок / К. А. Чишко, Е. С. Соколова // ФНТ. — 2016. — Т. 42, № 2. — с. 116–127.
62. Zambano A. J. Binding energy and monolayer capacity of Xe on single-wall carbon nanotube bundles / A. J. Zambano // *Phys. Rev. B.* — 2001. — V. 64. — p. 075415 (1–6).
63. Šiber A. Adsorption of the He in the external grooves of single-wall carbon nanotube bundles / A. Šiber // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — p. 205406 (1–6).
64. Simonyan V. V. Molecular simulation of xenon adsorption on single-walled carbon nanotubes / V. V. Simonyan, J. K. Johnson, A. Kuznetsova [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2001 — V. 114. — p. 4180–4185.
65. Hertel T. Adsorption and desorption of weakly bonded adsorbates from single-wall carbon nanotube bundles / T. Hertel, J. Kriebel, G. Moos [et al.] // *AIP Conf. Proc.* — 2001. — V. 590. — p. 181–184.
66. Ulbricht H. Desorption kinetics and interaction of Xe with single-wall carbon nanotube bundles / H. Ulbricht, J. Kriebel, G. Moos [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2002. — V. 363. — p. 252–260.
67. Cole M. W. Condensation of helium in nanotube bundles / M. W. Cole, V. H. Crespi, G. Stan [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — V. 84 — p. 3883–3886.
68. Stan G. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes / G. Stan, M. J. Bojan, S. Curtarolo [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2000. — V. 62. — p. 2173–2180.
69. Shai D. E. Structure and heat capacity of Ne and Xe adsorbed on a bundle of carbon nanotubes from Monte Carlo calculations / D. E. Shai // *Phys. Rev. B.* — 2008. — V. 77. — p. 205427 (1–5).
70. Talapatra S. Gases do not adsorb on the interstitial channels of closed-ended single-walled carbon nanotube bundles / S. Talapatra, A. Z. Zambano, S. E. Weber [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — V. 85. — p. 138–141.

71. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // УФН — Т. 174 — с 1191–1231.
72. Antsygina T. N. Dynamics and thermodynamics of quasi–one–dimensional helium deposited on carbon nano–bundles / T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky, and K. A. Chishko // J. Low Temp. Phys. — 2005. — V. 138. — p. 223 – 228.
73. Antsygina T. N. Thermodynamics of low–dimensional adsorption in grooves, on the outer surface, and in interstitials of a closed–ended carbon nanotube bundle / T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky, and K. A. Chishko // Phys. Rev. B. — 2006. — V. 74. — p. 205429 (1–10).
74. Antsygina T. N. Exactly solved model for ^4He adsorption on carbon nanotube bundles / T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky, K. A. Chishko // J. Low Temp. Phys. — 2007. — V. 148. — p. 821 –826.
75. Antsygina T. N. Thermodynamics of quasi–one–dimensional deposits on carbon nanotubebundles / T. N. Antsygina, I. I. Poltavsky, K. A. Chishko [et al.] / Low. Temp. Phys. — 2005. — V. 31. — p. 1007 – 1016.
76. Dolbin A. V. The effect of sorbed hydrogen on low temperature radial thermal expansion of single–walled carbon nanotube bundles / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] //Fiz. Nizk. Temp. — 2009. — V. 35. N 12. — p. 1209 –1214.
77. Wilson T. Helium adsorbed on carbon nanotube bundles: one – dimensional and / or two –dimensional solids?/ T. Wilson, and O. E. Vilches // Fiz. Nizk. Temp. —2003. — V. 29. N 9/10. — p. 975 –979.
78. Lasjaunias J. C. Evidence of 1D behavior of ^4He confined within carbon–nanotube bundles / J. C. Lasjaunias, K. Biljaković, J. L. Sauvajol [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2003. — V. 91. N. 2 — p. 025901 (1– 4).
79. Talapatra S. Existence of novel quasi–one–dimensional phases of atoms adsorbed on the exterior surface of close–ended single wall nanotube bundles / S. Talapatra and A. D. Minoge // Phys. Rev. Lett. — 2001. — V. 87. N. 20 — p. 206106 (1–4).

80. Talapatra S. Adsorption of methane on bundles of closed-ended single-wall carbon nanotubes/ S. Talapatra and A. D. Minoge // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 65. — p. 045416 (1–6).
81. Talapatra S. Higher coverage gas adsorption on the surface of carbon nanotubes: evidence for a possible new phase in the second layer / S. Talapatra, V. Krungleviciute, and A. D. Migone // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — V. 89. N 24. — p. 246106 (1 – 4).
82. Weber S. E. Determination of the binding energy of methane on single-walled carbon nanotube bundles / S. E. Weber, S. Talapatra, C. Journet [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2000. — V. 61. N. 19. — p. 13150 – 13154.
83. Dolbin A. V. The low-temperature radial thermal expansion of single-walled carbon nanotube bundles saturated with nitrogen / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2010. — V. 36. N. 5. — p. 465 – 469.
84. Dolbin A. V. The effect of O₂ impurities on the low-temperature radial thermal expansion of bundles of closed single-walled carbon nanotubes / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2011. — V. 37. N. 4. — p. 438 –442.
85. Jiang J. Nitrogen adsorption on carbon nanotube bundles: Role of the external surface / J. Jiang and S. I. Sandler// *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — p. 245412 (1–9).
86. Kowalczyk P. Distribution of carbon nanotube sizes from adsorption measurements and computer simulation / P. Kowalczyk, R. Holyst, H. Tanaka [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — V. 109. — p. 14659 – 14666.
87. Zhao J. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J. Zhao, A. Buldum, J. Han [et al.] // *Nanotechnology* – 2002. — V. 13, N2. — p. 195 – 200.
88. Calbi M. M. Dimensional crossover and quantum effects of gases adsorbed on nanotube bundles / M. M. Calbi, M. W. Cole / *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — p. 115413 (1–12).

89. Šiber A. Quantum virial expansion approach to thermodynamics of ^4He adsorbates in carbon nanotube materials: Interacting Bose gas in one dimension / A. Šiber // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 67. — p. 165426 (1–8).
90. Tu. Z. C. Specific heats of dilute neon inside a long single-walled carbon nanotube / Z. C. Tu and Z. C. Ou-Yang // *J. Phys.:Condens. Matter.* — 2003. — V. 15. — p. 6759 – 6771.
91. Pearce J. V. One-dimensional and two-dimensional quantum systems on carbon nanotube bundles / J. V. Pearce, M. A. Adams, O. E. Vilches[et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — V. 95. — p. 185302 (1–4).
92. Full S. J. Anomalous effective dimensionality of quantum gas adsorption near nanopores / S. J. Full, J. P. McNutt, M. W. Cole [et al.] // *J Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — V. 22. — p. 334206 (1–7).
93. Dolbin A. V. Radial thermal expansion of pure and Xe – saturated bundles of single-walled carbon nanotubes at low temperatures / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2009. — V. 35., N 6. — p. 613 – 621.
94. Dolbin A. V. Quantum effects in the radial thermal expansion of bundles of single-walled carbon nanotubes doped with ^4He / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2010. — V. 36. N7. — p. 797 – 799.
95. Dolbin A. V. Quantum phenomena in the radial thermal expansion of bundles of single-walled carbon nanotubes doped with ^3He . A giant isotope effect / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Low. Temp. Phys.* — 2011. — V. 37. — p. 544 – 546.
96. Долбин А. В. Сорбция водорода и радиальное тепловое расширение жгутов одностенных углеродных нанотрубок, облученных γ -квантами в среде водорода / А. В. Долбин, В. Б. Есельсон, В. Г. Гаврилко [et al.] // *ФНТ.* — 2011. — Т.37, № 7. — с. 744 – 751.
97. Šiber A. Quantum states and specific heat of low-density He gas adsorbed within carbon nanotube interstitial channels: Band-structure effects and

- potential dependence / A. Šiber and H. Buljan // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — p. 075415 (1–5).
98. Šiber A. Phonons and specific heat of linear dense phases of atoms physisorbed in the grooves of carbon nanotube bundles / A. Šiber // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — p. 235414 (1 – 6).
99. Kostov. M. K. Phonons and specific heat of neon and methane on the surface of a nanotube bundle / M. K. Kostov, M. M. Calbi, and M. W. Cole // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — p. 245403 (1 – 12).
100. Ramachandran S. Thermodynamic measurements of the first layer of Ne adsorbed on closed-end single-walled carbon nanotube bundles / S. Ramachandran and O. E. Vilches // *Phys. Rev. B.* — 2007. — V. 76. — p. 075404 (1–11).
101. Лубенец С. В. Структура, системы скольжения и микротвердость кристаллов C_{60} / С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко [и др.] // *ФНТ.* — 1997. — Т. 23. № 3., с 338 – 351.
102. Аксенова Н. А. Анализ термодинамических свойств фуллерита C_{60} / Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов [et al.] // *ФНТ.* — 1999. — Т. 25. № 8/9. — с. 964 – 975.
103. David W. I. F. Structural phase transitions in the fullerene C_{60} / W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis [et al.] // *Europhys. Lett.* — 1992 — V. 18 N 3. — p. 219 – 225.
104. Rols S. Unravelling low lying phonons and vibrations of carbon nanostructures: The contribution of inelastic and quasi-elastic neutron scattering / S. Rols, C. Bousige, J. Cambedouzou [et al.] // *Eur. Phys. J. Special Topics.* — 2012. — V. 213. — p. 77 – 102.
105. Rosseinsky M. J. Fullerene intercalation chemistry / M. J. Rosseinsky // *J. Mater. Chem.* — 1995. — V. 5, N 10. — p. 1497 – 1513.
106. Kroto H. W. C_{60} : Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien [et al.] // *Nature* — 1985. — V. 318. — p. 162 – 163.

107. Heiney P. A. Discontinuous volume change at the orientational–ordering transition in solid C_{60} / P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1992 — V. 45, N 8. — p. 4544 – 4547.
108. Stepanian S. G. IR spectra of photopolymerized C_{60} films. Experimental and Density functional theory study / S. G. Stepanian, V. A. Karachevtsev, A. M. Plokhotnichenko [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2006, V. 110. — p. 15769 – 15775.
109. Песчанский А. В. Рамановское рассеяние в неполимеризованной и фотополимеризованных C_{60} пленках при 5 К / А. В. Песчанский, А. Ю. Гламазда, В. И. Фомин [и др.] // *ФНТ.* — 2012. — Т. 38, № 9. — с. 1077 – 1087.
110. Фоменко Л. С. Корреляции низкотемпературных аномалий микропластичности со структурными превращениями в кристаллах C_{60} / Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец [и др.] // *ФНТ.* — 1995. — Т. 21. № 4. — с. 465 – 468.
111. Pugachev A. T. Thermal expansion of thin C_{60} films / A. T. Pugachev, N. P. Churakova, N. I. Gorbenko [et al.] // *J. Exp. Teor. Phys.* — 1998. — V. 87, N 5. — p. 1014 – 1018.
112. Пугачев А. Т. Размерный дилатометрический эффект в тонких пленках фуллеритра C_{60} / А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко // *ФНТ,* — 1997. — Т. 23. № 8. — с. 854 – 856.
113. Johnson R. D. C_{60} Rotation in the solid state: dynamics of a faceted spherical top / R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn [et al.] // *Science* — 1992. — V. 255. — p. 1235 – 1238.
114. Aleksandrovskii A. N. Negative thermal expansion of fullerite C_{60} at liquid helium temperatures / A. N. Aleksandrovskii, V. B. Esel'son, V. G. Manzhelii [et al.] // *Low Temp. Phys.* — 1997. — V. 23. — p. 943 – 946.
115. Aleksandrovskii A. N. Thermal expansion of single–crystal fullerite C_{60} at liquid –helium temperatures / *Fiz. Nizk. Temp.* — 2000. — V. 26. N 1. — p. 100–107.

116. Aleksandrovskii A. N. Low-temperature thermal expansion of pure and inert gas-doped fullerite C_{60} / A. N. Aleksandrovskii, A. S. Bakai, A. V. Dolbin [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2003. — V. 29, N4. — p. 432 – 442.
117. Aleksandrovskii A. N. On the polyamorphism of fullerite -based orientational glasses / A. N. Aleksandrovskii, A. S. Bakai, D. Cassidy [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2005. — V. 31, N 5. — p. 565– 584.
118. Atake T. Heat capacity measurements and thermodynamic studies of the new compound C_{60} / T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji [et al.] // *Physica C* — 1991. — V. 185–189. — p. 427 –428.
119. Atake T. Heat capacity and orientational phase transition of solid C_{60} / T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji [et al.] / *Chem. Phys. Lett.* — 1992. — V. 169 N3, 4. — p. 321 –324.
120. Matsuo T. The heat capacity of solid C_{60} / T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David [et al.] // *Solid. Stat. Comm.* — 1992. — V. 83, N 9. — p. 711– 715.
121. Lebedev B. V. Thermodynamics of C_{60} fullerene in the 0 –340 K range / B. V. Lebedev, K. B. Zhogova, T. A. Bykova [et al.] // *Russ. Chem. Bull.* — 1996. — V. 45, N 9. — p. 2113 –2117.
122. Miyazaki Y. Heat capacity of a giant single crystal of C_{60} / Y. Miyazaki, M. Sorai, R. Lin [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 1999 — V. 305. — p. 293 – 297.
123. Bagatskii M. I. A simple low-temperature adiabatic calorimeter for small samples / M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, and A. V. Dolbin // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2011, — V. 37, N 5, — p. 535 – 538.
124. Beyermann W. P. Low-temperature specific heat of C_{60} / W. P. Beyermann, M. F. Hundley, J. D. Thompson [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — V. 68, N 13. — p. 2046 – 2049.
125. Beyermann W. P. Reply: Low-temperature specific heat of C_{60} / W. P. Beyermann, M. F. Hundley, J. D. Thompson [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — V. 68, N 18. — p. 2737.

126. Grivei E. Anomalous specific heat of C_{60} / E. Grivei, M. Cassart, J.–P. Issi [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1993. — V. 48, N. 11. — p. 8514 – 8516.
127. Olson J. R. Specific heat and thermal conductivity of solid fullerenes / J. R. Olson, K. A. Topp, R. O. Pohl // *Science* — 1993. — V. 259. — p. 1145 – 1148.
128. Grivei E. Thermal properties of C_{70} / E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1993. — V. 47, N 3. — p. 1705 – 1707.
129. ЕФИМОВ В. Б. Теплоемкость кристалла фуллерита C_{60} SC – фазы / В. Б. ЕФИМОВ, Л. П. Межов – Деглин, Р. К. Николаев // *Письма в ЖЭТФ.* — 1997 — Т. 65, № 8. — с. 651 –656.
130. Pitsi G. Adiabatic scanning calorimetric results for the 260 K orientational transition of C_{60} / J. Caerels, and J. Thoen // *Phys. Rev. B.* — 1997 — V. 55, N 2. — p. 915 – 920.
131. Fischer J. E. Heat capacity and the orientational transition in the solid C_{60} / J. E. Fischer, A. R. McGhie, J. K. Estrada [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1996 — V. 53, N 17. — p. 11418 – 11 424.
132. Gu M. Effect of interstitial Ar, Ne, He, and O_2 on the glass and phase transitions in solid C_{60} / M. Gu, T. B. Tang // *J. Appl. Phys.* — 2003. — V. 93. N5. — p. 2486 – 2489.
133. Yagotintsev K. A. Diffusion of He atoms in fullerite C_{60} / K. A. Yagotintsev, M. A. Strzhemechny, Yu. E. Stetsenko [et al.] // *Physica B* — 2006. — V. 381. — p. 224 – 232.
134. Nemes N. M. Orientational ordering and low–temperature libration in the rotor–stator cocrystals of fullerenes and cubane / N. M. Nemes, M. García–Hernández, Gábor Bortel [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113. — p. 2042 – 2049.
135. Sundqvist B. The structures and properties of C_{60} under pressure / B Sundqvist // *Physica B* — 1999. — V. 265. — p. 208 –213.

136. Hoen S. Elastic properties of a van der Waals solid : C_{60} / S. Hoen, N. G. Chopra, X. – D. Xiang [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 46, N 19. — p. 12737 – 12739.
137. Shebanovs L. X–ray diffraction study of crystallographic parameters and Debye temperature of C_{60} single crystals / L. Shebanovs, J. Maniks, J. Kalnacs // *J. Cryst. Grow.* — 2002. — V. 234. — p. 202 – 206.
138. Kobelev N. P. Elastic moduli of single–crystal C_{60} / N. P. Kobelev, R. K. Nikolaev, Ya. M. Soifer [et al.] // *Fiz. Tverd. Tela* — 1998. — V. 40. — p. 173 – 175.
139. Mikhal'chenko V. P. On the effective Debye temperatures of the C_{60} fullerite / V. P. Mikhal'chenko // *Phys. Solid. Stat.* — 2010. — V. 52, N 7. — p. 1549 – 1558.
140. Leibfried G. Theory of anharmonic effects in crystals / G. Leibfried and W. Ludwig // *Solid. Stat. Phys.* — 1961. — V. 12. — p. 275 – 444.
141. Koch E. Enhancing T_c in field–doped fullerenes by applying uniaxial stress / E. Koch // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66. — p. 081401 (1–3).
142. Chakravarty S. Electronic correlation effects and superconductivity in doped fullerenes / S. Chakravarty, M. P. Gelfand, S. Kivelson // *Science* — 1991. — V. 254. — p. 970 – 974.
143. Gadd G. E. Neutron–diffraction study of the rare–gas interstitial fullerene ArC_{60} / G. E. Gadd, S. J. Kennedy, S. Moricca [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1997. — V. 55, N. 22. — p. 14794 – 14799.
144. Gadd G. E. Novel rare gas interstitial fullerenes of C_{60} with Ar, Kr, and Xe. / G. E. Gadd, S. Moricca, S. J. Kennedy [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1997. — V. 58, N 11. — p. 1823 – 1832.
145. Legchenkova I. V. X–ray studies of the effects of intercalacion of C_{60} fullerite crystals by Ne atoms / I. V. Legchenkova, A. I. Prokhvatilov, Yu. E. Stetsenko [et al.] // *Low Temp. Phys.* — 2007. — V. 33, N1. — p. 89 – 93.

146. Prokhvatilov A. I. Hysteretic phenomen in Xe – doped C₆₀ from X–ray diffraction / A. I. Prokhvatilov, N. N. Galtsov, I. V. Legchenkova [et al.] // Fiz. Nizk. Temp. — 2005. — V. 31, N5. — p. 585 – 589.
147. Renker B. Intercalation of molecular gases into C₆₀ / B. Renker, G. Roth, H. Schober [et al.] // Phys. Rev. B. — 2001. — V. 64. — p. 205417 (1–9).
148. Sundqvist B Interaction between C₆₀ and gases under pressure / B Sundqvist // Fiz. Nizk. Temp. — 2003. — V. 29, N. 5. — p. 590 –596.
149. Яготинцев К. А. Влияние присесных молекул кислорода на структурные и термодинамические свойства фуллерита C₆₀ / К. А. Яготинцев, Ю. Е. Стеценко, Н. Н. Гальцов [и др.] // ФНТ. — 2010. — Т. 36, № 3. — с. 335 –342.
150. Аксенова Н. А. Влияние примесей молекул СО и СН₄ на структурные характеристики фуллерита C₆₀ в области ориентационного фазового перехода / Н. А. Аксенова, Н. Н. Гальцов, А. И. Прохвятилов // ФНТ. — 2012. — Т. 38, № 3. — с. 278 – 285.
151. Karachevtsev V. A. Permeability of C₆₀ films deposited on polycarbonatesyloxane to N₂, O₂, CH₄, and He gases / V. A. Karachevtsev, A. M. Plokhotnichenko, V. A. Pashynska [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2007. — V. 253. — p. 3062 – 3065.
152. Yagotintsev K. A. Process of intercalation of C₆₀ with molecular hydrogen from XRD data / K. A. Yagotintsev, Yu. E. Stetsenko, I. V. Legchenkova [et al.] // Fiz. Nizk. Temp. — 2009. — V. 35, N 3. — p. 315 – 319.
153. Kwei G. H. Dynamics of methane trapped in C₆₀ interstices / G. H. Kwei, F. Trouw, B. Morosin [et al.] // J. Chem. Phys. — 2000. — V. 113, N. 1. — p. 320 – 328.
154. FitzGerald S. A. Low–temperature infrared spectroscopy of H₂ in crystalline C₆₀ / S. A. FitzGerald, H. O. H. Churchill, P. M. Korngut [et al.] // Phys. Rev. B. — 2006. — V. 73. — p. 155409 (1–7).

155. Holleman I. Dynamics of CO molecules in solid C₆₀ as a function of cavity size / I. Holleman, G. von Helden, A. van der Avoird [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — V. 80. N. 22. — p. 4899 – 4902.
156. Galtsov N. N. Intercalation of fullerite C₆₀ with N₂ molecules. An investigation by X-ray powder diffraction / N. N. Galtsov, A. I. Prokhvatilov, G. N. Dolgova [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2007. — V. 33, N. 10. — p. 1159 – 1165.
157. Holleman I. Rovibrational Motion of C₆₀ in Solid C₆₀ / I. Holleman, G. von Helden, E. H. T. Olthof [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 79, N. 6. — p. 1138 – 1141.
158. Dolbin A. V. Specific features of thermal expansion and polyamorphism in CH₄-C₆₀ solutions at low temperatures / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2007. — V. 33. N. 12. — p. 1401 – 1405.
159. Dolbin A. V. Thermal expansion of solutions of deuteromethane in fullerite C₆₀ at low temperatures. Isotopic effect / A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. G. Gavrilko [et al.] // *Low Temp. Phys.* — 2009. — V. 35. — p. 226 – 231.
160. Dolbin A. V. The effect of the noncentral impurity–matrix interaction upon the thermal expansion and polyamorphism of solid CO–C₆₀ solutions at low temperatures / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2008. — V. 34. N 6. — p. 592 – 598.
161. Gurevich A. M. Low-temperature heat capacity of fullerite C₆₀ doped with nitrogen / A. M. Gurevich, A. V. Terekhov, D. S. Kondrashev [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2006. — V. 32. N 10. — p. 1275 – 1277.
162. Bagatskii M. I. Low-temperature heat capacity of fullerite C₆₀ doped with deuteromethane / M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, and A. V. Dolbin // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2012. — V. 38, N.1. — p. 87 – 94.
163. Morosin B. Methane-intercalated C₆₀: Preparation, orientational ordering, and structure / B. Morosin, R. A. Assink, R. G. Dunn [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1997. — V. 56. N 21. — p. 13611 – 13614.

164. Shul'ga Yu. M. On the state of CH₄ molecule in the octahedral void of C₆₀ fullerite / Yu. M. Shul'ga, A. F. Shestakov, V. M. Martynenko [et al.] // Russ. Chem. Bull. — V. 60. N. 6. — p. 1112 – 1117.
165. W. Zielenkiewicz, E. Margas Theory of Calorimetry — Kluwer academic publishers — New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow — 2002. — 189 p.
166. А. И. Лямкин, Ю. Л. Михлин, М. В. Горев [et al.] Экспериментальные методы исследований. Курс лекций — Красноярск — 2007. — 511 с.
167. Herrmannsdörfer T. Spontaneous nuclear ferromagnetic ordering of In Nuclei in AuIn₂. Part I. Nuclear specific heat and nuclear susceptibility / T. Herrmannsdörfer and F. Pobell // J. Low Temp. Phys. — 1995, — V. 100, N. 3/4. — p. 253 – 279.
168. Wilhelm H. A compensated heat-pulse calorimeter for low temperatures / H. Wilhelm, T. Lühmann, T. Rus [et al.] // Rev. Sci. Instr. — 2004. — V. 75, N. 8 — p. 2700 – 2705.
169. Haines P. J. Principles of thermal analysis and calorimetry — Royal Society of Chemistry — Cambridge — 2002. — 220 p.
170. М. М. Попов Термометрия и калориметрия — Из-во. Московского университета — 1954. — 944 с.
171. Хеммингер В. Хене Г. Калориметрия. Теория и практика: М.: Химия, 1990 — с. 176.
172. Вентура Г. Ризегари Л. Искусство криогеники. Низкотемпературная техника в физическом эксперименте, промышленных и аэрокосмических приложениях: Издательский Дом "Интеллект", 2011. — 336 с.
173. Al-Shibani K. M. Low temperature specific heats of AgSb Alloys / K. M. Al-Shibani and O. A. Sacli // Phys. Stat. Sol (b) — 1991. — V. 169. — p. 99 –105.

174. Oya H. Heat capacity anomaly of Ag Ultrafine particles at low temperatures / H. Oya, T. Enoki, and N. Wada // *J. Phys. Soc. Jap.* — 1990. — V. 59, N 5. — p. 1695–1701.
175. Tashiro K. Ac-calorimetric measurement of low-temperature specific heat of graphite-Iodine Monochloride intercalation compounds / K. Tashiro, N. Ozawa, K. Sugihara [et al.] // *J. Phys. Soc. Jap.* — 1990. — V. 59, N 11. — p. 4022–4028.
176. Riegel S. A dual-slope method for specific heat measurements / S. Riegel and G. Weber // *J. Phys. E: Sci Instr.* — 1986 — V. 19. — p. 790–791.
177. Graebner J. E. Modulated – bath calorimetry / J. E. Graebner // *Rev. Sci. Instrum.* — 1989. — V. 60. — p. 1123–1128.
178. Brown M. E., Gallacher P. K. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 5. Recent advances, techniques and applications — Elsevier — Amsterdam — 2008. — 755 p.
179. Pobel F. Matter and Methods at low temperatures — Springer-Verlag, Berlin — 1992. — p. 377.
180. Резницкий Л. А. Калориметрия твердого тела. Структурные, магнитные, электронные превращения. — Из-во Московского университета — 1981. — 184 с.
181. Блохин А. В. Экспериментальные методы физической химии. Курс лекций в 2 частях. — Минск: БГТУБ 2006. — 107 с. (2 часть – 57 с.)
182. O'Neill M. A. A. A comparison of the performance of calorimeters. Application of a test and reference reaction / M. A. A. O'Neill, S. Gaisford, A. E. Beezer [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2006. — V. 84, N2. — p. 301–306.
183. Wadsö I. Isothermal microcalorimetry. Current problems and prospects / I. Wadsö // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2001. — V. 64. — p. 75–84.
184. Lashley J. C. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system / J. C. Lashley,

- M. F. Hundley, A. Migliori [et al.] // *Cryogenics* — 2003. — V. 43. — p. 369 – 378.
185. Bertman B. Diffusive temperature pulses in solids / B. Bertman, D. C. Heberlein, D. J. Sandiford [et al.] // *Cryogenics* — 1970 — V. 10, N 4. — p. 326 – 327.
186. McMEnamin C. S. Heat pulse measurement of thermal properties: an improved fitting technique / C. S. McMEnamin, J. P. Bird, D. F. Brewer [et al.] // *Cryogenics* — 1993. — V. 33, N. 10. — p. 941 – 946.
187. Ema K. Some aspects of recent improvements of temperature-modulated calorimeter / K. Ema, H. Yao // *Therm. Act.* — 1997. — V. 304/305. — p. 157 – 163.
188. Kraftmakher Y. Modulation calorimetry and related techniques / Y. Kraftmakher // *Phys. Rep.* — 2002. — V. 356, N 1/2. — p. 1– 117.
189. Долбин А. В. Влияние газовой примеси на тепловое расширение углеродных нанотрубок / А. В. Долбин, В. Б. Есельсон, В. Г. Гаврилко [и др.] // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* — 2009. — Т.7, №1. — С. 121.
190. Marriott R. A. Technique for determination of accurate heat capacity of volatile, powdered, or air-sensitive samples using relaxation calorimetry / R. A. Marriott, M. Stancescu, C. A. Kennedy [et al.] // *Rev. Sci. Instr.* — 2006. — V. 77. — p. 096108 (1–3).
191. Bagatskii M. I. Thermal capacity of solid nitrogen / M. I. Bagatskii, V. A. Kucheryavy, V. G. Manzhelii [et al.] // *Phys. Stat. Sol.* — 1968. — V. 26. — p. 453 – 460.
192. Dolbin A. V. Radial thermal expansion of single-walled carbon nanotube bundles at low temperatures / A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2008. — V. 34, N. 8. — p. 860 – 862.

193. Bower L. Jin. C. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching / L. Jin. C. Bower, O. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V. 73, N 8. — p. 1197 – 1199.
194. Bower C. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes / C. Bower, W. Zhu, S. Jin, O. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — V. 77, N. 6. — 830 – 832.
195. Gommans H. H. Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: Polarized Raman spectroscopy / H. H. Gommans, J. W. Alldredge, H. Tashiro [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2000. — V. 88, N. 5. — p. 2509 – 2514.
196. Smith B. W. Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films / B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — V. 77, N 5. — p. 663 – 665.
197. Ericson L. M. Macroscopic neat single-walled carbon nanotubes fibers / L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng [et al.] // *Science* — 2004. — V. 305, N. 5689. — p. 1147 – 1450.
198. Bendiab N. Orientation of single-walled carbon nanotubes by uniaxial pressure / N. Bendiab, R. Almairac, J.-L. Sauvajol [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2003. — V. 93, N. 3. — p. 1769 – 1773.
199. Chesnokov S. A. Mechanical energy storage in carbon nanotube springs / S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — V. 82, N. 2. — p. 343 – 346.
200. Prasek J. Methods for carbon nanotubes synthesis – review / J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka [et al.] // *J. Mater. Chem.* — 2011. — V. 21. — p. 15872 – 15884.
201. Ding F. Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth / F. Ding, A. R. Harutyunyan, B. I. Yakobson // *PNAS* — 2009. — V. 106, N. 8. — p. 2506 – 2509.
202. Saito R. Electronic structure of chiral graphene tubules / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 1992. — V. 60, N. 18. — p. 2204 – 2206.

203. Danilchenko B. A. Self-heating of metallic carbon nanotube bundles in the regime of the Luttinger-liquid conductivity / B. A. Danilchenko, N. A. Tripachko, E. A. Voytsihovska [et al.] // *Low Temp. Phys.* — 2011. — V. 37, N. 8. — p. 710–717.
204. Collins P. G. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes / P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami [et al.] // *Science* — 2000 — V. 287. — p 1801 – 1804.
205. Mawhinney D. B. Infrared spectra evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K / D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* — 2000. — V. 122. — p. 2383 – 2384.
206. Shi W. Gas adsorption on heterogeneous single-walled carbon nanotube bundles/ W. Shi, J.K. Johnson // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — V. 91, N.1. — p. 015504 (1 – 4).
207. Stan G. Interstitial He and Ne in nanotube bundles / G. Stan, V. H. Crespi, M. W. Cole [et al.] // *J. Low Temp. Phys.* — 1998. — V. 113, N 3/4. — p. 447 – 452.
208. Buduka M. F. Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes / M. F. Buduka, T. S. Zyubina, A. G. Ryabenko [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2005. — V. 407. — p. 266 – 271.
209. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrillko, A. P. Isakina (eds.) *Structure and Thermodynamic properties of cryocrystals* — Begell house inc publishers, New York — 1999. — 316 p.
210. Малков М. П. Справочник по физико-техническим основам криогеники. М: Энергоатомиздат, 1985. — 432 с.
211. Klein M. L., Venables J. A. (eds.) *Rare gas solids. Volume 2*, — Academic Press, 1977. — 1252 p.
212. Babba M. R. Opening of single-walled carbon nanotubes: evidence given by krypton and xenon adsorption / M. R. Babbaa, I. Stepanek, K. Masenelli — Varlot [et al.] // *Surf. Sci.* — 2003. — V. 531. — p. 86 – 92.

213. Journet C. Large – scale production of single–walled carbon nanotubes by the electric – arc technique / C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier [et al.] // *Nature* — 1997. — V. 388. — p. 756 – 758.
214. Dillon A. C. Controlling single–wall nanotube diameters with variation in laser pulse power / A. C. Dillon, P. A. Parilla, J. L. Alleman [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 316. — p. 13 –18.
215. Terrones M. Science and technology of the twenty–first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes / M. Terrones // *Annual Rev. Mat. Res.* — 2003. — V. 33. — p. 419 – 501.
216. Gao G. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single–walled carbon nanotubes / G. Gao, T. Çağın and W. A. Goddard III // *Nanotechnology* — 1998. — V. 9. — p. 184 – 191.
217. Reich S. Elastic properties of carbon nanotubes under hydrostatic pressure / S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejón // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 65. — p. 153407 (1– 4).
218. Saito R. Raman intensity of single–wall carbon nanotubes / R. Saito, T. Takeya, T. Kimura [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1998. — V. 57, N. 7. — p. 4145 – 4153.
219. Feher A. Peculiarities of the electron–phonon interaction in graphite containing metallic intercalated layers / A. Feher, S. B. Feodosyev, I. A. Gospodarev [et al.] // *Def.Diff. Forum.* — 2010. — V. 297 –301. — p. 75 – 81.
220. Господарев И. А. Квазидвумерные особенности в фононном спектре графита / И. А. Господарев, К. В. Кравченко, Е. С. Сыркин [и др.] // *ФНТ.* — 2009. — Т. 35, № 7. — с. 751 – 758.
221. Господарев И. А. Колебательные характеристики нанопленок диселенида ниобия и графита / И. А. Господарев, В. В. Еременко, К. В. Кравченко [и др.] // *ФНТ.* — 2010. — Т. 36, № 4. — с. 436 – 444.

222. Rols S. Neutron scattering studies of the structure and dynamics of nanobundles of single-wall carbon nanotubes / S. Rols, E. Anglaret, J. – L. Sauvajol [et al.] // *Appl. Phys. A.* — 1999. — V. 69. — p. 591 – 596.
223. Rols S. Phonon density of states of single-wall carbon nanotubes / S. Rols, Z. Benes, E. Anglaret [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — V. 85, N. 24. — p. 5222 – 5225.
224. Sauvajol J. – L. Phonon in single wall carbon nanotube bundles / J. – L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rols [et al.] // *Carbon* — 2002. — V. 40. — p. 1697 – 1714.
225. Danilchenko B. A. High temperature Luttinger liquid conductivity in carbon nanotube bundles / B. A. Danilchenko, L. I. Shpinar, N. A. Tripachko [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — V. 97. — p. 072106 (1–3).
226. Ponomarev A. N. On the low-temperature anomalies of specific heat in disordered carbon nanotubes / A. N. Ponomarev, V. E. Egorushkin, N. V. Melnikova [et al.] // *Physica E* — 2014. — V. 66. — p. 13 –17.
227. Manzhelii V. G. *Physics of Cryocrystals* — Springer — 1997. — 716 p.
228. Schelling P. K. Thermal expansion of carbon structures / P. K. Schelling and P. Keblinski // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 68. — p. 035425 (1 –7).
229. Granfors P. R. Crystalline xenon: Lattice parameters, thermal expansion, thermal vacancies and equation of state / P. R. Granfors, A. T. Marcander, and R. O. Simmons // *Phys. Rev. B.* — 1981 — V. 24, N 8. — p. 4753 – 4763.
230. Kowalczyk P. Cryogenic separation of hydrogen isotopes in single-walled carbon and boron-nitride nanotubes: Insight into the mechanism of equilibrium quantum sieving in quasi-one-dimensional pores / P. Kowalczyk, P. A. Gauden, and A. P. Terzyk // *J. Phys. Chem.* — 2008. — V. 112. — p. 8275 –8284.
231. Trasca R. A. Isotopic and spin selectivity of H₂ adsorbed in bundles of carbon nanotubes / R. A. Trasca, M. K. Kostov, and M. W. Cole // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 67. — p. 035410 (1 – 8).

232. Cvitaš M. T. Vibrational of a chain of Xe atoms in a groove in a carbon nanotube bundle / M. T. Cvitaš, A. Šiber // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V. 67. — p. 193401 (1 – 4).
233. Wallis R. F. Lattice dynamics: Proceeding of an International conference — New York – Pergamon Press Inc — 1965 — 746 p.
234. Manzhelii E. V. Phonon spectrum and vibrational characteristics of linear nanostructures in solid matrices / E. V. Manzhelii, S. B. Feodosyev, I. A. Gospodarev [и др.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2015. — V. 41, N. 7. — p. 718 – 724.
235. Ландау Л. Д. Теория фазовых переходов. II / Л. Д. Ландау // *ЖЭТФ.* — 1937. — Т. 7. — с 627.
236. Phillips J. M. Fragmentation of finite one-dimensional atomic chains / J. M. Phillips, J. G. Dash // *J. Stat. Phys.* — 2005. — V. 120. N. 3/4. — p. 721 – 735.
237. V. G. Manzhelii Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals — Begell House — 1996. — 236 p.
238. Schettino V. The vibrational spectrum of fullerene C₆₀ / V. Schettino, M. Pagliai, L. Ciabini [et al.] // *J. Phys. Chem. A* — 2001. — V. 105. — p. 11192 – 11196.
239. Yu R. C. Thermal Conductivity of Single Crystal C₆₀ / R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — V. 68, N. 13 — p. 2050 – 2053.
240. Nergi F. Quantum-chemical investigation of Frank-Condon and Jahn-Teller activity in the electronic spectra of buckminsterfullerene / F. Nergi, G. Orlandi, F. Zerbetto // *Chem. Phys. Lett.* — 1988. — V. 144, N. 1 — p. 31 – 37.
241. Tycko R. Solid -state magnetic resonance spectroscopy of fullerenes / R. Tycko, R. C. Haddon, G. Dabbagh [et al.] // *J. Phys. Chem.* — 1991. — V. 95. — p. 518 – 520.

242. Иванов М. А. О возможной природе линейного низкотемпературного вклада в теплоемкость фуллерита C_{60} / М. А. Иванов, В. М. Локтев // ФНТ. — 1993. — Т. 19, № 5. — с. 618 – 622.
243. Бакай А. С. О низкотемпературных полиаморфных превращениях / А. С. Бакай // ФНТ. — 2006. — Т. 32, № 8/9. — с. 1143 – 1154.
244. Багацкий М. И. Стеклоподобное поведение твердого раствора $Kr - {}^{14}N_2$ при относительно низких концентрациях азота. Калориметрические исследования / М. И. Багацкий, В. Г. Манжелей, М. А. Иванов [и др.] // ФНТ — 1992. — Т.18, № 10. — с. 1142 –1149.
245. Manzhelii V. G. Thermodynamic properties of molecular orientational glasses with indirect interaction / V. G. Manzhelii, M. I. Bagatskii, I. Ya. Minchina [et al.] // J. Low Temp. Phys. — 1998 — V. 111, N 3/4. — p. 257 – 270.
246. Khalack J. M. On the orientational relief of the intermolecular potential and the structure of domain walls in fullerite C_{60} / J. M. Khalack and V. M. Loktev // Fiz. Nizk. Temp. — 2003. — V. 29, N 5. — p. 577 – 589.
247. Loktev M. V. Low-temperature orientational ordering and possible domain structures in C_{60} fullerite / V. M. Loktev, Y. G. Pogorelov, J. N. Khalack / Fiz. Nizk. Temp. — 2001. — V. 27, N 5. — p. 539 –546.
248. Gugenberger F. Glass transition in single-crystal C_{60} studied by high-resolution dilatometry / F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1992. — V. 69, N 26. — p. 3774 – 3777.
249. White M. A. Anharmonic interactions in C_{60} , as determined by the Grüneisen parameter / M. A. White, C. Meingast, W. I. F. David [et al.] // Sol. Stal. Comm. — 1995. — V. 94, N. 6. — p. 481 – 484.
250. Одина Н. И. Экспериментальное исследование параметра Грюнайзена монокристалла фуллерита C_{60} в области фазовых переходов при 90 и 260 К фотоакустическим методом / ФТТ. — 2014. — Т. 56, №. 4. — с. 811 – 815.

251. Wilson E. B. The statistical weights of the rotational levels of polyatomic molecules, including methane, ammonia, benzene, cyclopropane and ethylene / E. B. Wilson // *J. Chem. Phys.* — 1935. — V. 3. — p. 276 – 285.
252. Yamamoto T. Theory of phase transitions in solid methanes. VIII / T. Yamamoto and Y. Kataoka // *Suppl. Prog. Theor. Phys.* — 1970. — N 46. — p. 383 – 387.
253. T. Yamamoto Theory of phase transitions in solid methanes. X. Centering around Phase II in solid CH₄ / T. Yamamoto, Y. Kataoke and K. Okada // *J. Chem. Phys.* — 1977 — V. 66. — p. 2701 – 2730.
254. Ramirez A. P. Specific – heat jump at T_c and normal–state magnetic susceptibility of A₃C₆₀ / A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — V. 69, N. 11. — p. 1687 – 1690.
255. Bagatskii M.I. Rotational excitations in concentrated solid Kr – CH₄ solutions: calorimetric studies / M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, I. Ya. Minchina [et al.] // *J. Low Temp. Phys.* — 2003. — V. 130, N 5/6. — p. 459 – 475.
256. Minchina I. Ya. Heat capacity of methane–krypton solid solutions. Conversion effect / I. Ya. Minchina, V. G. Manzhelii, M. I. Bagatskii [et al.] // *Fiz. Nizk. Temp.* — 2001. — V. 27, N. 7. — p. 773 – 779.
257. Bagatskii M. I. Detection of nuclear spin conversion of CD₄ molecules in a solid solution of deuteromethane in krypton / M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, D. A. Maschenko [et al.] // *Low Temp. Phys.* — 2003. — V. 29. — p. 159 – 160.
258. Багацкий М. И. Теплоемкость твердых растворов дейтерометана в криптоне. Спин–ядерная конверсия молекул CD₄ / М. И. Багацкий, В. Г. Манжелей, Д. А. Машенко [и др.] // *ФНТ.* — 2003. — Т. 29, № 29. — с. 1352 – 1362.
259. Motizuki B. K. Theory of the Para–Ortho Conversion in Solid Deuterium / B. K. Motizuki // *J. Phys. Soc. Jap.* — 1957 — V. 12, N. 2. — p. 163 – 170.

260. Motizuki B. K. Theory of the Ortho–Para Conversion in Solid Hydrogen / B. K. Motizuki, and T. Nagamiya // J. Phys. Soc. Jap. — 1956. — V. 11, N 2. — p. 93 – 104.
261. Багацкий М. И. Квантовая диффузия в твердом дейтерии / М. И. Багацкий, А. И. Кривчиков, В. Г. Манжелей [и др.] // ФНТ. — 1987 — Т.13. — с. 1001 –1004.
262. Стржемечный М. А. О конверсии в твердых растворах дейтерия и водорода / М. А. Стржемечный, О. И. Токарь // ФНТ. — 1985. — Т. 11, № 8. — с. 813 – 823.
263. Nijman A. J. Theory of nuclear spin conversion in the b phase of solid CH_4 / A. J. Nijman, A. J. Berlinsky // Canad. J. Phys. — 1980. — V. 58, N 8. — p. 1049. – 1069.
264. Curl Jr. R. F. Nuclear Spin State equilibration through nonmagnetic collisions / R. F. Curl Jr, J. V. V. Kasper, and K. S. Pitzer //J. Chem. Phys. — 1967 — V. 46. — p. 3220 – 3228.