

З. А. Матисіна, Н. П. Боцьва, О. В. Єліна

*Дніпропетровський національний університет ім. Олесья Гончара***СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ ФОТО- ТА ЕЛЕКТРОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ
ФУЛЕРЕНІВ У МОЛЕКУЛЯРНИХ КРИСТАЛАХ ФУЛЕРИТУ**

Розроблена статистична теорія явища полімеризації фулеренів у молекулярних кристалах фулериту. Розраховані значення вільних енергій фаз фулериту та суміші полімерів з використанням методу середніх енергій та моделі жорстких одиниць. Для спрощення прийняті такі припущення: геометрична ідеальність структур фаз; наявність у фулериті вакансій, що забезпечують швидке формування полімерів; урахування взаємодії фулеренів та полімерів тільки для найближчих одиниць; повна неупорядкованість у заміщенні вузлів ГЦК решітки фулеренами та вакансіями, відсутність ближнього упорядкування у взаємному розташуванні три- та тетрамерів. Визначена температура фазового переходу з першої фази в другу. Побудована діаграма стану фазових перетворень. Енергетичні параметри були розраховані з використанням експериментальних даних, а також у припущенні, що на початку процесу полімеризації в першу чергу та більш інтенсивно формуються простіші полімери – тримери, а згодом утворюються і тетрамери, при цьому концентрація тримерів зменшується. Обґрунтована у відповідності до експериментальних даних реалізація фазового переходу при достатньо високих температурах. Розрахована температурна залежність рівноважної концентрації фулеренів тримерів, яка виявила поступове, потім різке збільшення і подальше повільне зменшення їх концентрації з підвищенням температури. Останнє зумовлено інтенсифікацією формування тетрамерів. Знання енергетичних параметрів із незалежних експериментів дозволять за допомогою отриманих формул уточнити результати процесу полімеризації молекулярних кристалів фулериту.

Ключові слова: полімеризація фулериту, діаграма стану, вільна енергія.

Разработана статистическая теория явления полимеризации фуллеренов в молекулярных кристаллах фуллерита. Рассчитаны значения свободных энергий фаз фуллерита и смеси полимеров с использованием метода средних энергий и модели жестких единиц. Для упрощения приняты следующие допущения: геометрическая идеальность структур фаз; наличие в фуллерите вакансий, обеспечивающих быстрое формирование полимеров; учет взаимодействия фуллеренов и полимеров только для ближайших единиц; полная неупорядоченность в замещении узлов ГЦК решетки фуллеренами и вакансиями; отсутствие ближнего упорядочения во взаимном расположении три- и тетрамеров. Определена температура фазового перехода из первой фазы во вторую. Построена диаграмма состояния фазовых превращений. Энергетические параметры рассчитаны с использованием экспериментальных данных, а также в предположении, что в начале процесса полимеризации в первую очередь и более интенсивно формируются простые полимеры - тримеры, а затем образуются и тетрамеры, при этом концентрация тримеров уменьшается. Обоснована в соответствии с экспериментальными данными реализация фазового перехода при достаточно высоких температурах. Рассчитана температурная зависимость равновесной концентрации фуллеренов тримеров, которая выявила постепенное, затем резкое увеличение и последующее медленное уменьшение их концентрации с повышением температуры. Последнее обусловлено интенсификацией формирования тетрамеров. Знание энергетических параметров из независимых экспериментов позволит с помощью полученных формул уточнить результаты процесса полимеризации молекулярных кристаллов фуллерита.

Ключевые слова: полимеризация фуллерита, диаграмма состояния, свободная энергия.

A statistical theory of the phenomenon of polymerization of fullerenes in molecular crystals fullerite was developed. Values of the free energies of phase's fullerite and polymer blends were calculated using the average energies and the model of rigid units. For simplicity, the following assumptions were approved: ideality of geometric structures of phases; vacancies availability for rapid formation of polymers; accounting the interaction of fullerenes and polymers for the next ones, disorder in the lattice sites substituted fullerenes and vacancies; the lack of short-range ordering in the mutual arrangement of three - and tetramers. The phase transition temperature from the first phase to the second

one was determined. The phase diagram of the phase transformations was constructed. The energy parameters were calculated using experimental data, as well as the assumption that at the beginning of the polymerization process in the first place simple polymers - trimers are formed more intensively, and then tetramers are formed, the trimers concentration decreases. In accordance with the experimental data, the implementation of a phase transition at high temperatures is justified. Temperature dependence of the equilibrium concentration of fullerenes trimers was calculated, which showed a gradual and then a sharp increase and subsequent slow decrease in concentration with increasing temperature. The latter is due to the intensification of the formation of tetramers. Knowledge of the energy parameters of the independent experiments will allow using the obtained formulas to clarify the results of the polymerization of molecular crystals fullerite.

Key words: fullerenes polymerization, phase diagram, free energy.

Вступ

Інтенсивні наукові дослідження фторфулеренів, що здійснювались останнім часом, привели до відкриття багатьох нових сполук з особливими фізико-хімічними властивостями. За останні роки в результаті досліджень високотемпературного комбінаційного розсіяння на молекулярних кристалах C_{60} відкрито явище полімеризації молекул фулериту при опроміненні кристалів видимим або ультрафіолетовим світлом, а також при бомбардуванні кристалів потоком іонів або електронів [3; 5; 8]. Енергія тих, й інших становить близько 1,7 еВ. Полімеризація проходить також із підвищенням температури і збільшенням зовнішнього тиску [3; 6-9]. Усі полімери мають різноманіття механічних та фізичних властивостей. З'явилися теоретичні розробки явища полімеризації, висловлюється думка про перспективність використання полімерів як у наукових дослідженнях, так і розв'язанні технічних проблем.

У зв'язку з цим, цікавим є теоретичне дослідження процесу полімеризації фулериту, з'ясування особливостей процесу, оцінка температури фазового переходу з фулеритової фази до фази фулеренової суміші три- та тетрамірів, визначення рівноважних концентрацій полімерів у фулериті, отримання температурної залежності концентрації фулеренів тримірів.

У роботі розраховані значення вільних енергій фаз фулериту та суміші полімерів, визначена температура фазового переходу з першої фази до другої, побудована діаграма стану фазових перетворень, розрахована температурна залежність рівноважної концентрації фулеренів тримірів.

Розрахунок вільних енергій фулериту та фази полімерів

У розрахунках вільних енергій фулериту та фази полімерів використані метод середніх енергій та модель жорстких структурних одиниць, якими є три- та тетраміри [1; 2].

Для спрощення прийняті такі припущення: геометрична ідеальність структур фаз; наявність у фулериті вакансій, що забезпечують швидке формування полімерів; урахування взаємодії фулеренів та полімерів тільки для найближчих одиниць; повна неупорядкованість у заміщенні вузлів ГЦК решітки фулеренами та вакансіями, відсутність ближнього впорядкування у взаємному розташуванні три- та тетрамірів.

Вільні енергії фаз розраховуємо з використанням формули [4]

$$F_i = E_i - kT \ln G_i,$$

де $i = 1$ і 2 , E_i – внутрішня конфігураційна енергія i -ї фази, що визначена сумою енергій взаємодії найближчих структурних одиниць, G_i – термодинамічна ймовірність розподілу відповідно фулеренів у фулериті та полімерів у другій фазі, яка визначена правилами комбінаторики, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

У розрахунках вільної енергії фулериту введемо у розгляд такі символи: N , n – кількість фулеренів та вакантних вузлів; Ω – кількість вузлів ГЦК решітки фулериту

$$\Omega = N + n;$$

c , c_v – концентрації відповідно фулеренів та вакансій у фулериті

$$c = N / \Omega, \quad c_v = n / \Omega;$$

$N_{\text{фф}}, v_{\text{фф}} = v$ – кількість пар найближчих фулеренів та їх енергії взаємодії з протилежним знаком,

$$N_{\text{фф}} = \frac{1}{2} z N c,$$

z – координаційне число ($z = 12$).

Натуральний логарифм термодинамічної ймовірності

$$G_1 = \frac{\Omega!}{N!n!}$$

з урахуванням формули Стірлінга $\ln(X!) = X(\ln(X) - 1)$ для факторіалів великих чисел дорівнює

$$\ln G_1 = \Omega \ln \Omega - N \ln N - n \ln n.$$

З використанням попередніх формул для вільної енергії фулериту у розрахунку на один вузол кристалічної решітки отримуємо

$$f_1 = \frac{F_1}{\Omega} = -\frac{1}{2} z c^2 v + kT [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)].$$

Відзначимо, що оцінка концентрації термічних вакансій у кристалах мала, близько 1 % [1].

При розрахунках вільної енергії фази полімерів кількість фулеренів у цій фазі таке саме, як і у фулериті, і дорівнює N . Позначимо додатково N_1 , N_2 – кількість фулеренів, які утворюють триміри θ_1 і тетраміри θ_2 ,

$$N = N_1 + N_2;$$

N' , N'' – кількість три- та тетрамірів

$$N' = \frac{1}{3} N_1, \quad N'' = \frac{1}{3} N_2;$$

N_{11}, N_{22}, N_{12} – кількість найближчих пар полімерів $\theta_1\theta_1, \theta_2\theta_2, \theta_1\theta_2$; v_{11}, v_{22}, v_{12} – енергії їх взаємодії з протилежним знаком; c_1, c_2 – концентрації фулеренів відповідно всіх тримірів та тетрамірів

$$c_1 = N_1 / N, \quad c_2 = N_2 / N;$$

c' , c'' – концентрації тримірів та тетрамірів:

$$c' = N' / (N' + N''), \quad c'' = N'' / (N' + N'').$$

Зв'язок між концентраціями c_1, c_2 та c', c'' визначається формулами

$$c' = \frac{4c_1}{4c_1 + 3c_2}, \quad c'' = \frac{3c_2}{4c_1 + 3c_2}.$$

Розрахунок кількості пар полімерів дає співвідношення

$$N_{11} = \frac{\frac{4}{3} z' N_1^2}{4N_1 + 3N_2} = \frac{4}{3} z' N \frac{c_1^2}{4c_1 + 3c_2}, \quad N_{22} = \frac{\frac{3}{4} z' N_2^2}{4N_1 + 3N_2} = \frac{3}{4} z' N \frac{c_2^2}{4c_1 + 3c_2},$$

$$N_{12} = \frac{z' N_1 N_2}{4N_1 + 3N_2} = z' N \frac{c_1 c_2}{4c_1 + 3c_2},$$

де z' – кількість найближчих полімерів кожного триміра та тетраміра, яке при щільній упаковці фази однакове для всіх пар.

Конфігураційна енергія E_2 другої фази, яка є сумою енергій взаємодії найближчих пар полімерів, визначається формулою

$$E_2 = -\frac{z'}{4N_1 + 3N_2} \left(\frac{4}{3} N_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} N_2^2 v_{22} + N_1 N_2 v_{12} \right).$$

Термодинамічна ймовірність G_2 складається з імовірності розподілу фулеренів по всіх їхніх позиціях та ймовірності формування три- та тетрамерів

$$G_2 = \frac{N!}{N_1! N_2!} \frac{(N' + N'')!}{N'! N''!}$$

та її натуральний логарифм з урахуванням попередніх формул дорівнює

$$\ln G_2 = (N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) \ln \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) - \frac{N_1}{3} \ln \frac{N_1}{3} - \frac{N_2}{4} \ln \frac{N_2}{4}.$$

Вільну енергію другої фази з розрахунку на один фулерен отримуємо у вигляді

$$f_2 = \frac{E_2}{N} = -\frac{z'}{4c_1 + 3c_2} \left(\frac{4}{3} c_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} c_2^2 v_{22} + c_1 c_2 v_{12} \right) + kT \left[c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2 + \frac{c_1}{3} \ln \frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \ln \frac{c_2}{4} - \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) \ln \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) \right].$$

Ця формула визначає залежність вільної енергії f_2 другої фази від температури, концентрацій c_1, c_2 та енергетичних параметрів v_{11}, v_{22}, v_{12} .

Фазовий перехід, діаграма стану, рівноважні концентрації полімерів

При високих температурах у кристалах фулериту починають формуватися полімери, відбувається фазовий перехід до стану сукупності полімерів. При фазовому переході вільні енергії обох фаз рівні $f_1 = f_2$. З цієї рівності можна визначити температуру T_0 фазового перетворення

$$kT_0 = \frac{\frac{z'}{4c_1 + 3c_2} \left(\frac{4}{3} c_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} c_2^2 v_{22} + c_1 c_2 v_{12} \right) - \frac{1}{2} z c^2 v}{c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2 + \frac{c_1}{3} \ln \frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \ln \frac{c_2}{4} - \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) \ln \left(\frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{4} \right) - c \ln c - (1 - c) \ln(1 - c)}.$$

Користуючись цією формулою, можна побудувати діаграму стану. Для цього необхідно оцінити енергетичні параметри $v_{11}, v_{22}, v_{12}, v$. Енергетичні параметри були розраховані з використанням експериментальних даних, а також у припущенні, що на початку процесу полімеризації в першу чергу та більш інтенсивно формуються простіші полімери – тримери, а згодом утворюються і тетрамери, при цьому концентрація тримерів зменшується.

Розрахунок, виконаний для випадку $z = z' = 12$, дав результат

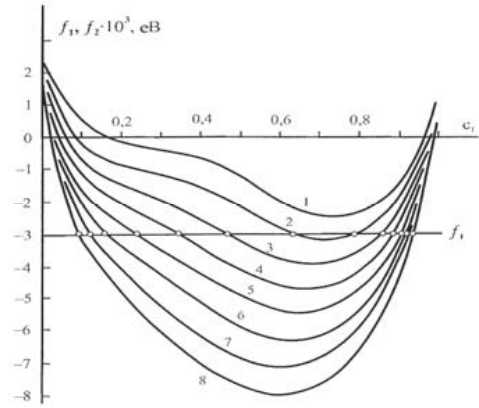
$$v_{11} = -0,0003 \text{ eV}, v_{22} = -0,001 \text{ eV}, v_{12} = -0,018 \text{ eV}, v = -0,00005 \text{ eV}.$$

Малі числові значення цих енергій вказують на те, що взаємодія всіх пар дуже слабка, та взаємодія усіх пар має характер відштовхування.

З використанням значень енергетичних параметрів побудовані графіки вільних енергій f_1 та f_2 для різних температур залежно від концентрації c_1 фулеренів тримерів. З урахуванням малості концентрації c_v у фулериті, розрахунок виконано для випадку $c \approx 1$, коли ентропійний доданок у виразі для вільної енергії f_1 малий, і ним було знехтуване.

На рис. 1 наведені графіки концентраційної залежності вільних енергій f_1 та $f_2(c_1)$. Точки перетину цих кривих визначають температуру фазового переходу із фулеритової фази у фазу суміші полімерів. У розглянутому прикладі вільна енер-

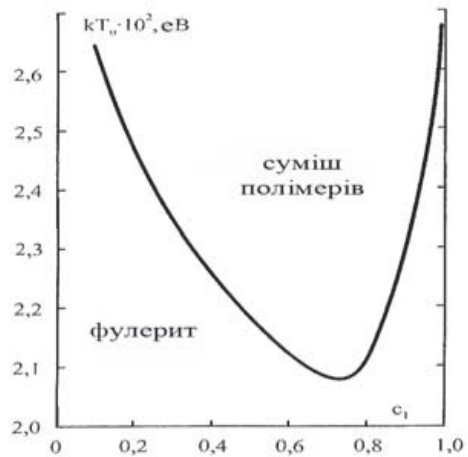
Рис. 1. Графіки концентраційної залежності вільних енергій f_1 (пряма $f_1 = -0,003$ еВ) фулериту та f_2 суміші полімерів, побудовані для різних температур, рівних $kT = 0,02; 0,021; 0,022; 0,023; 0,024; 0,025; 0,026; 0,027$ еВ (криві 1–8). Колами відмічені точки перетину кривих $f_2(c_1)$ з прямою f_1 , що визначають температури фазових перетворень залежно від складу фулеренової суміші полімерів



гія f_1 є константою. У кожному температурному та концентраційному інтервалі має реалізуватися фаза із меншим значенням вільної енергії.

За точками перетину графіків побудована діаграма стану, яка представлена на рис. 2. З рисунка видно, що при високих температурах інтервал формування полімерів охоплює майже весь інтервал концентрації фулеренів тримерів. Зі зниженням температури цей інтервал звужується та при $kT = 0,0205$ еВ він зникає, тобто при низьких температурах маємо чисту фулеритову фазу.

Рис. 2. Діаграма стану, яка визначає температури фазових переходів від фулериту до суміші полімерів зі зміною температури залежно від концентрації фулеренів тримерів



Урахування ентропійного доданка у виразі для вільної енергії f_1 виявляє її залежність (дуже слабку) від температури: ріст температури дещо збільшує концентрацію c_v вакансій та зменшує чисельне значення вільної енергії f_1 . За рахунок цього крива $f_1(T)$ на діаграмі стану буде проходити дещо вище, що звужить при кожній температурі концентраційний інтервал полімерів, і мінімум кривої (рис. 2) проявиться при більш високій температурі. Але ці зміни незначні, оскільки $c_v \ll 1$. Характер отриманої залежності $T_0(c_1)$ з урахуванням функції $f_1(T)$ на діаграмі стану збережеться.

Розрахуємо рівноважну концентрацію c_1 . Стан термодинамічної рівноваги в фазі суміші полімерів визначається умовою мінімуму вільної енергії F_2 . Останню переписемо, виражаючи її через кількості N_1, N_2 фулеренів три- та тетрамерів

$$F_2 = -\frac{z'}{4N_1 + 3N_2} \left(\frac{4}{3} N_1^2 v_{11} + \frac{3}{4} N_2^2 v_{22} + N_1 N_2 v_{12} \right) - kT \left[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 + \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) \ln \left(\frac{N_1}{3} + \frac{N_2}{4} \right) - \frac{N_1}{3} \ln \frac{N_1}{3} - \frac{N_2}{4} \ln \frac{N_2}{4} \right]$$

Вільна енергія F_2 була мінімізована за методом невизначеного множника Лагранжа. З урахуванням концентрацій, було отримано рівняння

$$\frac{z'}{4c_1 + 3c_2} [4c_1(\nu_{12} - 2\nu_{11}) - 3c_2(\nu_{12} - 2\nu_{22})] + kT \left(\ln \frac{c_1}{c_2} + \frac{1}{3} \ln \frac{4c_1}{4c_1 + 3c_2} - \frac{1}{4} \ln \frac{3c_2}{4c_1 + 3c_2} \right) = 0.$$

яке визначає температурну залежність рівноважних концентрацій c_1 , c_2 фулеренів, що утворюють відповідно три- та тетраміри.

Визначивши у цьому рівнянні значення концентрацій c_1 , c_2 , можна розрахувати температуру та отримати графік залежності $c_1(T)$ або $c_2(T)$.

На рис. 3 представлений графік залежності рівноважної концентрації c_1 фулеренів тримірів від температури. З рисунку видно, що зі збільшенням температури у фулериті починається формування тримерів. Концентрація їх спочатку незначним чином зростає до $c_1 \approx 0,2$, потім формування тримерів активізується, концентрація c_1 різко збільшується до значення $\approx 0,93$ і надалі зі зростанням температури величина c_1 поступово зменшується до значення $\approx 0,55$. При цьому формуються тетраміри, і за дуже високих температур концентрація фулеренів у всіх тримірах і в усіх тетрамірах приблизно однакова і близька до $c_1 \approx c_2 \approx 0,5$. Однак концентрація тримерів c' буде більшою за таку c'' для тетрамірів. Відповідно до попередніх формул при високих температурах, коли $c_1 \approx c_2 \approx 0,5$, маємо $c' = 0,57$; $c'' = 0,43$, тобто перших буде дещо більше за других.

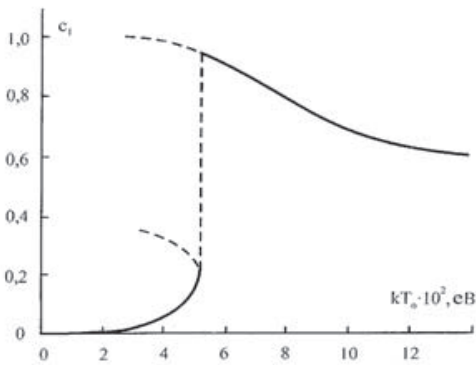


Рис. 3. Температурна залежність концентрації фулеренів тримірів у фулереновій суміші полімерів

Висновки

Розроблена статистична теорія полімеризації кристалів фулериту дозволила пояснити процес, який активізується у фулериті з підвищенням температури за рахунок наявності у ньому вакантних вузлів, що сприяють формуванню у першу чергу тримерів. Побудована діаграма пояснює відповідно до експериментальних даних перебіг процесу полімеризації при високих температурах та збільшення концентраційної області існування полімерів. Цікавою виявилася температурна залежність концентрації фулеренів тримірів: поступове, потім різке збільшення і подальше повільне зменшення концентрації c_1 з підвищенням температури. Останнє зумовлено інтенсифікацією формування тетрамірів.

Відзначимо, що діаграму стану було побудовано за точками перетину графіків вільних енергій f_1, f_2 . Тому тут не враховано існування концентраційних і температурних областей обох фаз і фулериту, і полімериту. Такі області повинні існувати, оскільки фазове перетворення з першої фази у другу є переходом першого роду. Попередня оцінка показала, що ці області будуть вузькими, оскільки $c_p \ll 1$.

Відзначимо також, що енергетичні параметри $\nu_{11}, \nu_{22}, \nu_{12}, \nu$ були оцінені наближено, хоча і з використанням експериментальних даних. Знання енергетичних параметрів із незалежних експериментів може дозволити за допомогою отри-

маних формул уточнити результати процесу полімеризації молекулярних кристалів фулериту. Але можна сподіватися, що виявлені закономірності залишаться незмінними.

Бібліографічні посилання

1. **Матысина З.А.** Порядки различного типа в кристаллах и фазовые превращения в углеродных материалах. /З.А. Матысина, С.Ю. Загинайченко, Д.В. Щур. – Д., 2005. – 524 с.
2. **Матысина З. А.** Углеродные наноматериалы и фазовые превращения в них. /З.А. Матысина, Д.В. Щур, С.Ю. Загинайченко. – Д., 2007. – 678 с.
3. **Семенов С. Г.** Компьютерное моделирование структуры больших молекул. Локальные возбуждения в структуре 2D полимеров C_{60} (XII) и C_{60} (VIII). / С.Г. Семенов, Ю.Ф. Сиголаев // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77(5). – С. 780-785.
4. **Смирнов А.А.** Молекулярно-кинетическая теория металлов / А.А. Смирнов. – М. – 1966. 488 с.
5. **Сидоров Л.Н.** Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская и др.– М., 2005.– 688 с.
6. **Щур Д.В.** Углеродные наноструктурные материалы / Д. В. Щур, Ю. М. Шульга, С. Ю. Загинайченко / Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии. – К., 2008. – Т. 2., Кн. 2. – С. 530-553.
7. **Moret R.** Influence of the pressure-temperature treatment on the polymerization of C_{60} single crystals at 2 GPa-700 K / R. Moret, T. Wagberg, B. Sundqvist // Carbon. – 2005. – V. 43(4). – P. 709-716.
8. **Rao A. M.** Photoinduced polymerization of solid C_{60} films / A.M.Rao et al. // Science. – 1993. – V. 259. – P.955-957.
9. **Sundqvist B.** Carbon nanostructures under high pressure / B. Sundqvist // J. Phys. Condens. Matter.– 2002. – V. 14 (44). – P. 10449-10452.

Надійшла до редколегії 19.04.12.