

Теплоемкость 1D цепочек молекул метана во внешних канавках связок углеродных нанотрубок

М.И. Багацкий, В.В. Сумароков, М.С. Барабашко

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

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

В области температур 2–60 К впервые измерена теплоемкость при постоянном давлении C_p 1D цепочек молекул метана, адсорбированных в канавки на внешней поверхности связок закрытых на концах одностенных углеродных нанотрубок. Характер температурной зависимости C_p ниже 12 К указывает на наличие аномалии типа Шоттки, обусловленной туннельными переходами между нижайшими энергетическими уровнями вращательных спектров A -, T - и E -спин-ядерных модификаций молекул метана. Наблюдаемая особенность в области 14 К, по-видимому, обусловлена ориентационным фазовым переходом, при котором характер вращательного движения молекул изменяется от либраций к заторможенному вращению. Обнаружено, что величина вращательной теплоемкости в интервале температур 30–40 К близка к таковой для свободного вращения молекул метана. Увеличение производной $dC_p(T)/dT$ выше 40 К и особенность в $C_p(T)$ вблизи 52 К обусловлены, по нашему мнению, процессами распада 1D цепочек CH_4 .

В області температур 2–60 К вперше виміряно теплоємність при постійному тиску C_p 1D ланцюжків молекул метану, адсорбованих в канавки на зовнішній поверхні в'язок закритих на кінцях одностінних вуглецевих нанотрубок. Характер температурної залежності C_p нижче 12 К указує на присутність аномалії типу Шотткі, обумовленої тунельними переходами між найнижчими енергетичними рівнями обертальних спектрів A -, T - і E -спін-ядерних модифікацій молекул метану. Особливість, що спостерігається в області 14 К, мабуть обумовлена орієнтаційним фазовим переходом, при якому характер обертального руху молекул змінюється від лібрацій до загальмованого обертання. Виявлено, що величина обертальної теплоємності в області температур 30–40 К близька до випадку вільного обертання молекул метану. Збільшення похідної $dC_p(T)/dT$ вище 40 К і особливість в $C_p(T)$ поблизу 52 К обумовлені, на нашу думку, процесами розпаду 1D ланцюжків CH_4 .

PACS: 65.40.Ва Теплоемкость;
65.80.-g Тепловые свойства малых частиц, нанокристаллов, нанотрубок и других подобных систем;
68.65.-k Низкоразмерные, мезоскопические, наноразмерные и другие родственные системы:
структура и неэлектронные свойства;
81.07.De Нанотрубки.

Ключевые слова: теплоемкость низкоразмерных систем, вращательная теплоемкость, 1D цепочка, теплоемкость одномерных молекулярных цепочек.

Введение

В настоящей работе продолжено изучение калориметрическим методом низкотемпературной динамики 1D цепочек, образованных при адсорбции атомов/простых молекул в канавки на внешней поверхности связок закрытых одностенных углеродных нанотрубок (з-ОУНТ).

Ранее нами исследована теплоемкость C_p при постоянном давлении 1D цепочек ксенона в интервале

температур 2–55 К [1–4] и азота в интервале температур 2–40 К [4,5], адсорбированных во внешних канавках связок з-ОУНТ (в дальнейшем цепочки Хе, N_2 и др.). Эксперименты были выполнены на адиабатическом калориметре [6] и образце связок з-ОУНТ [7]. В работах [1,2] было обнаружено, что экспериментальная кривая $C_p(T)$ и теоретическая кривая фононной теплоемкости при постоянном объеме $C_v(T)$ [8] цепочек Хе близки ниже 8 К. Отметим, что позднее в работе [9]

также была рассчитана фононная теплоемкость при постоянном объеме цепочек Хе. Кривые $C_P(T)$ [1] и $C_V(T)$ [9] близки в более широкой области температур (ниже 18 К), но при температурах ниже 8 К экспериментальные данные лучше согласуются с работой [8].

При повышении температуры выше 8 К начинает наблюдаться превышение кривой $C_P(T)$ над $C_V(T)$ [8], обусловленное, по мнению авторов [1], тепловым расширением цепочек Хе. Резкое увеличение разности $C_P - C_V$ выше 30 К объясняется в рамках модели образования одиночных тепловых вакансий в цепочках Хе [2]. Определены энтальпия, энтропия и температурная зависимость концентрации одиночных тепловых вакансий.

Низкотемпературная динамика цепочек азота определяется как трансляционными, так и вращательными степенями свободы молекул. В работе [5] обнаружено, что экспериментальная кривая $C_P(T)$ и теоретическая кривая $C_{V,ph}(T)$ криптона [8] близки ниже 9 К. Температурная зависимость разности $C_P(T) - C_{V,ph}(T)$ для цепочек N_2 выше 9 К более крутая, чем в случае цепочек Хе. Из сопоставления экспериментальных $C_P(T)$ цепочек молекул азота и атомов ксенона авторы [5] пришли к выводу, что вклад ориентационных колебаний (либраций) в теплоемкость $C_P(T)$ цепочек азота существен выше 15 К.

Нам не известны теоретические расчеты вращательной теплоемкости простых молекул в цепочках, находящихся в 1D потенциальном поле во внешних канавках связок з-ОУНТ.

Целью работы является исследование калориметрическим методом низкотемпературной динамики цепочек молекул CH_4 (квантовых роторов) в 1D потенциальном поле во внешних канавках связок з-ОУНТ. Выбор молекул CH_4 в качестве адсорбата мотивирован следующими обстоятельствами. Во-первых, газокинетический диаметр молекулы CH_4 [10] больше, чем поперечные размеры межтрубных полостей в связках з-ОУНТ, которые образованы углеродными одностенными трубками со средним диаметром 1,1 нм (наш образец). Поэтому молекулы CH_4 не могут попадать в межтрубные каналы в связках. Поскольку энергия связи молекул метана в канавках больше, чем на поверхности [11], они вначале будут адсорбироваться во внешние канавки, формируя 1D цепочки. Во-вторых, температурная зависимость фононной теплоемкости при постоянном объеме цепочек молекул CH_4 , рассчитанная Костовым и др. [12], позволяет выделить вклад вращательного движения квантовых роторов CH_4 в теплоемкость цепочек метана в области низких температур, где доминируют квантовые эффекты. В-третьих, твердый метан является квантовым кристаллом относительно вращательных степеней свободы. Степень квантовости вращательного движения может характеризоваться параметром $\lambda_\varphi = \hbar / (I \varepsilon_\varphi)^{0.5}$ [13], где $\hbar = h/2\pi$ и h — постоянная

Планка, I — момент инерции молекулы, ε_φ — величина энергетического барьера, который необходимо преодолеть при изменении ориентации молекул. Чем больше значение λ_φ , тем значительнее квантовые эффекты в поведении роторов CH_4 в цепочках. Молекула метана имеет сравнительно небольшой момент инерции, поскольку на ее периферии находятся легкие атомы водорода. Однако в настоящее время отсутствует информация о ε_φ в цепочках CH_4 . Молекулы CH_4 могут находиться в трех модификациях A , T и E , имеющих суммарные ядерные спины протонов 2, 1 и 0 соответственно. Вращательные спектры модификаций отличаются и определяются симметрией и величиной потенциального поля, в котором находятся молекулы CH_4 . Нижайшее энергетическое состояние имеет A -модификация. Конверсия обеспечивает равновесие между модификациями при различных температурах. Вращательная постоянная свободной молекулы метана $B = \hbar^2/2I = 7,56$ К [13]. В зависимости от величины барьера ε_φ разность энергии между нижайшими энергетическими уровнями модификаций метана может составлять от ~ 1 К до ~ 10 К. Поэтому квантовые эффекты в поведении роторов CH_4 в цепочках будут доминировать в области температур жидкого гелия.

Эксперимент

Теплоемкость калориметра и связок з-ОУНТ физически адсорбированными молекулами метана во внешние канавки C_{total} была измерена на адиабатическом калориметре [6] в интервале температур 2–57 К. Цилиндрический образец связок з-ОУНТ (высотой 7,2 мм, диаметром 10 мм) был приготовлен сжатием пластин под давлением 1,1 ГПа. Пластины (толщиной 0,4 мм) получали прессованием порошка (Chear Tubes) связок з-ОУНТ под давлением 1,1 ГПа [14]. Порошок был получен методом химического осаждения из газовой фазы CVD (Chemical Vapor Deposition). Он содержал более 90 % вес. связок з-ОУНТ, а также другие аллотропные формы углерода (многостенные нанотрубки, фуллерит, аморфный углерод) и около 2,9 % вес. катализатора Со. Согласно [7], средняя длина связок, средний диаметр нанотрубок и среднее количество нанотрубок в связке равнялись 15 мкм, 1,1 нм, и 127 соответственно. Масса образца равнялась $(716,00 \pm 0,05)$ мг. Тепловой контакт между образцом и сосудом калориметра обеспечивался с использованием смазки Апьезон. В эксперименте не использовался теплообменный гелий. Установка позволяла проводить насыщение образца связок з-ОУНТ газами непосредственно в калориметре.

Для выделения теплоемкости цепочек метана C_P из суммарной теплоемкости C_{total} предварительно были выполнены измерения теплоемкости «addenda» C_{ad} (пустого калориметра, смазки Апьезон и образца связок ОУНТ).

Масса метана, необходимая для заполнения канавок в связках, была оценена в рамках геометрической модели. Для получения цепочек CH_4 во внешних канавках связок з-ОУНТ в вакуумную камеру калориметра напустили $(2,018 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-6})$ моль метана при комнатной температуре. Количество метана определили PVT-методом. Степень насыщения связок равна $N_{\text{CH}_4}/N_{\text{C}} \approx 0,0034$, где N_{CH_4} , N_{C} — количество молекул метана и атомов углерода в образце соответственно. Химическая чистота CH_4 была 99,96% ($N_2 \leq 0,03\%$).

Давление метана в вакуумной камере при комнатной температуре составляло 8,5 Торр. Согласно данным о температурной зависимости равновесного давления пара над твердым метаном [15], равновесному давлению 8,5 Торр соответствует температура около 75 К.

Адсорбция и формирование 1D цепочек молекул метана в канавках связок осуществлялись при медленном охлаждении образца. Режим охлаждения подбирался экспериментально. Так как энергия связи молекул метана в канавках E_G в 1,6 раза больше, чем на поверхности E_S [11], то газ будет адсорбироваться в канавки, формируя 1D цепочки.

Охлаждение калориметра от 290 до 90 К происходило в течение ~7 часов. В дальнейшем охлаждение гелиевой ванны наружного гелиевого криостата и, соответственно, стенок трубки вакуумной камеры калориметра проводили продувкой холодного газа ^4He через гелиевую ванну наружного криостата. Таким способом калориметр был охлажден от 90 К приблизительно до 60 К за 4 часа. Затем в наружный гелиевый криостат залили жидкий гелий. Из изотермы адсорбции метана на связках з-ОУНТ при $T = 78,7$ К [11] следует, что при насыщении связок $N_{\text{CH}_4}/N_{\text{C}} = 0,00340$ давление газообразного метана над сорбентом составляло $75 \cdot 10^{-7}$ Торр. При температуре 60 К давление газообразного метана будет примерно на порядок меньше ($\approx 75 \cdot 10^{-8}$ Торр). После заливки жидкого гелия в наружный гелиевый криостат газообразный метан, находящийся в трубке

вакуумной камеры калориметра под давлением $75 \cdot 10^{-8}$ Торр, сконденсировался на стенки трубки вакуумной камеры. Масса твердого метана составила меньше 10^{-9} моль. Таким образом, практически весь метан, находящийся в вакуумной камере калориметра, был адсорбирован связками з-ОУНТ.

Обсуждение результатов

Экспериментальные температурные зависимости общей теплоемкости C_{total} и теплоемкости «addenda» C_{ad} представлены на рис. 1 в интервале температур 2–57 К (рис. 1(a)) и от 2 до 12 К (рис. 1(б)).

Отметим, что в этом эксперименте мы не смогли провести измерения теплоемкости в важной области температур от 2,2 до 5 К. После измерений теплоемкости вблизи 2 К нарушился тепловой контакт через смазку Апьезон между калориметрическим сосудом и образцом.

На рис. 1 видно, что насыщение образца связок з-ОУНТ количеством $\mu = 2,018 \cdot 10^{-4}$ моль (3,2 мг) метана приводит к существенному увеличению теплоемкости во всем исследованном интервале температур. Отношение $C_{\text{total}}/C_{\text{ad}}$ составляет 2,6 (при температуре 2,2 К); 1,3 (5,5 К); 1,16 (15 К); 1,14 (20 К) и 1,07 (≥ 30 К).

Теплоемкость при постоянном давлении C_P физически адсорбированных 1D цепочек молекул CH_4 во внешних канавках связок з-ОУНТ была определена вычитанием теплоемкости C_{ad} из общей теплоемкости C_{total} . Случайная ошибка в определении значений C_P составляет $\pm 20\%$ при 2,2 К, $\pm 7\%$ в интервале 6–10 К и увеличивается до $\pm 10\%$ при 55 К. Основной вклад в систематическую погрешность вносит неопределенность в количестве связок з-ОУНТ.

Температурные зависимости экспериментальной $C_P(T)/\mu R$ и теоретической фоновой $C_{V,\text{ph}}(T)/\mu R$ [12] теплоемкостей цепочек CH_4 , нормированные на моль метана и газовую постоянную R , показаны на рис. 2 в

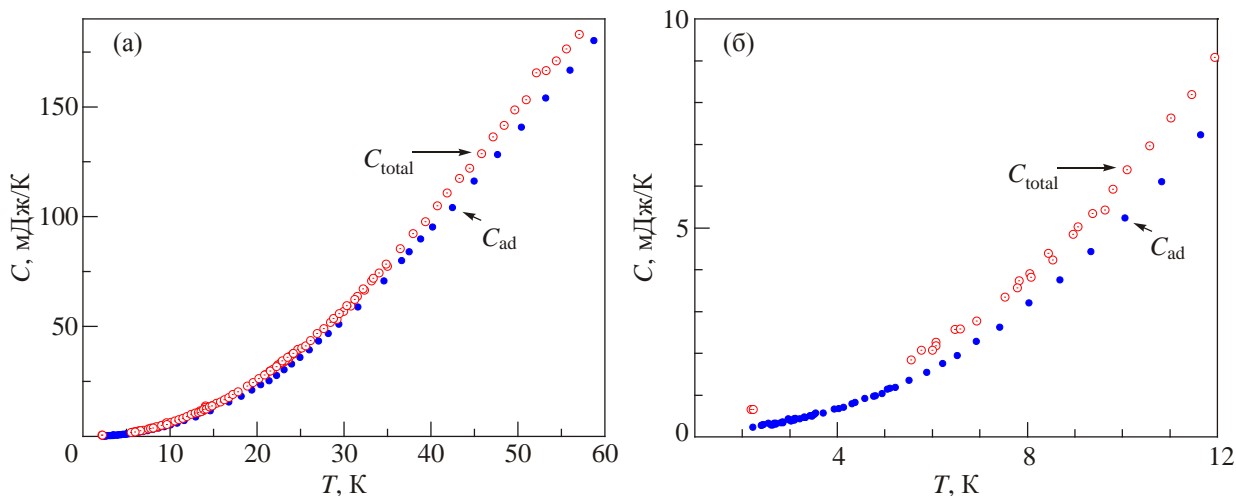


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости общей C_{total} (○) и «addenda» C_{ad} (●) теплоемкостей.

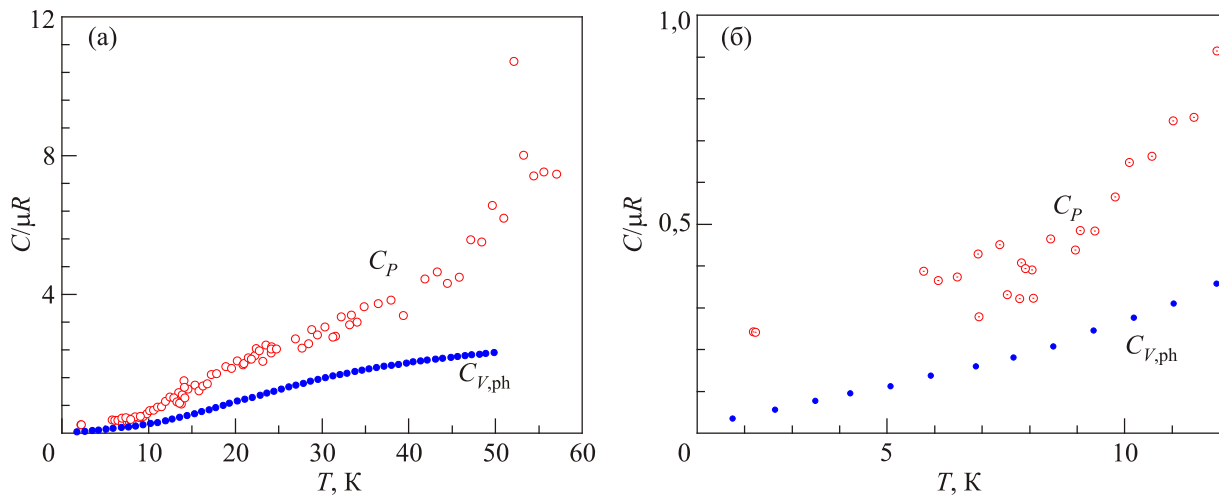


Рис. 2. Температурные зависимости экспериментальной $C_P(T)/\mu R$ (○) и теоретической фононной $C_{V,ph}(T)/\mu R$ [12] (●) теплоемкостей цепочек метана, нормированные на моль молекул CH_4 и газовую постоянную R , в области от 0 до 57 К (рис. 2(а)) и от 1 до 20 К (рис. 2(б)).

интервале температур от 0 до 57 К (рис. 2(а)) и от 1 до 20 К (рис. 2(б)). Фононная теплоемкость при постоянном объеме $C_{V,ph}(T)$ рассчитана в работе [12]. Отношение сглаженной экспериментальной зависимости теплоемкости $C_P(T)/\mu R$ к рассчитанной теплоемкости $C_{V,ph}(T)/\mu R$ составляет 10 (при температуре 2,2 К); 2,5 (6 К); 2,4 (15 К); 2,1 (20 К); 1,7 (30 К); 1,8 (40 К) и 2,8 (50 К).

Отметим, что, вследствие конверсии на результаты измерений влияет предыстория образца. Это приводит к увеличению случайных погрешностей. Особенно это заметно при температурах ниже 8 К и в области 14 К. Вблизи 14 К времена установления температурного равновесия и влияние предыстории образца больше.

Выше 40 К с ростом температуры увеличивается производная $dC_P(T)/dT$, и вблизи 52 К наблюдается особенность на кривой $C_P(T)$. Мы предполагаем, что указанные особенности обусловлены процессами разрушения (фрагментацией) цепочек [16].

На рис. 2(б) видно, что ниже 8 К доминирует вклад вращательной подсистемы в теплоемкость цепочек CH_4 .

Температурная зависимость разности $\Delta C(T)/\mu R = C_P(T)/\mu R - C_{V,ph}(T)/\mu R$ показана на рис. 3 в интервале температур 0–57 К (рис. 3(а)) и 1–12 К (рис. 3(б)). На рис. 3(а) видно, что в области температур от 30 до 40 К $\Delta C/\mu R$ близка к величине $3/2$, что соответствует высокотемпературному пределу в случае свободного вращения молекул CH_4 .

Характер зависимости $\Delta C(T)/\mu R$ в интервале 2–12 К указывает, что ниже 8 К имеется аномалия типа Шоттки, обусловленная туннельным вращением молекул метана. Следует отметить, что ниже 14 К в теплоемкость вращательной подсистемы в цепочках также вносят вклад либрации молекул метана. Мы предположили, что наблюдаемая особенность в области 14 К обусловлена ориентационным фазовым переходом, при котором характер вращательного движения молекул изменяется от либраций к заторможенному вращению. С ростом

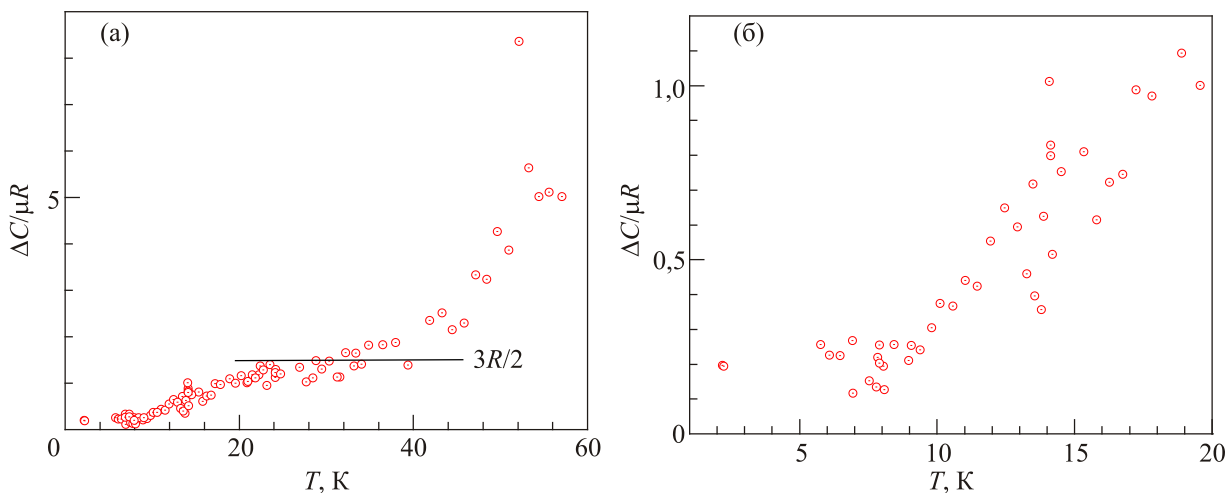


Рис. 3. Температурная зависимость разности $\Delta C(T)/\mu R = C_P(T)/\mu R - C_{V,ph}(T)/\mu R$.

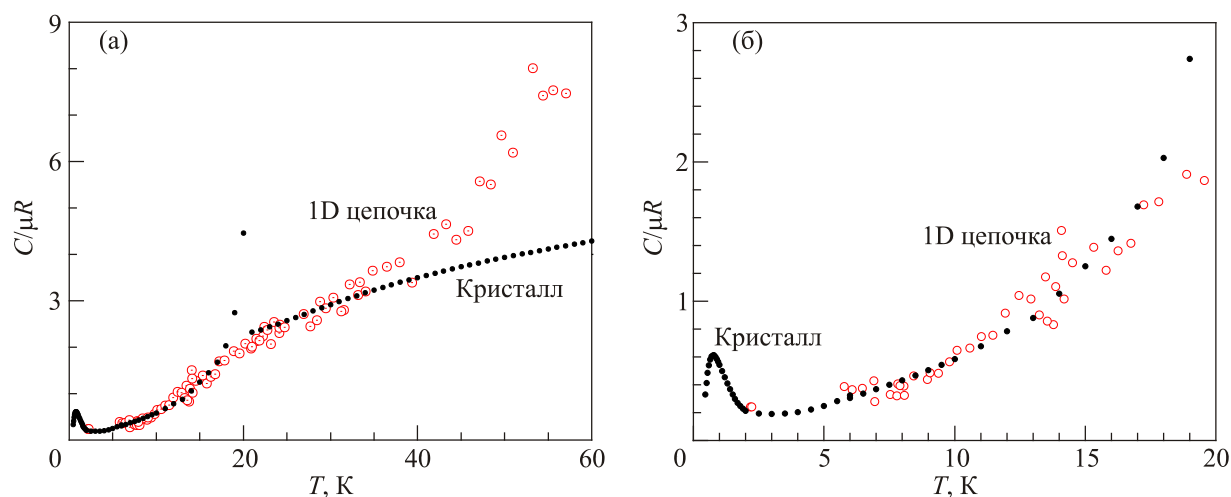


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости 1D цепочек метана и объемного кристалла [17].

температуры выше 14 К степень заторможенности вращения молекул метана в цепочках уменьшается.

Представляет интерес сопоставить экспериментальные молярные теплоемкости при постоянном давлении кристалла [17] и 1D цепочек метана. Такое сопоставление приведено на рис. 4 в области температур от 0,4 до 60 К (рис. 4(a)) и области температур от 0,4 до 20 К (рис. 4(б)).

На рис. 4 видно, что ниже 30 К, за исключением области температур вблизи 14 К в цепочках и фазового перехода в твердом метане вблизи 20,4 К, характеры температурных зависимостей молярных теплоемкостей цепочек метана и кристалла близки.

В твердом метане при 20,4 К происходит ориентационный фазовый переход (см. [17] и цитируемую там литературу). Выше 20,4 К все молекулы метана совершают заторможенное вращение, и степень заторможенности понижается с ростом температуры. Ниже 20,4 К одна четверть всех молекул метана находится в слабом молекулярном поле кубической симметрии O_h и совершает заторможенное вращение, а три четверти молекул CH_4 находится в сильном молекулярном поле симметрии D_{2d} и ориентационно упорядочены [18]. Эти молекулы совершают либрации и туннельное вращение между нижайшими уровнями вращательных спектров спин-ядерных модификаций A , T и E . Таким образом, качественно характер вращательного движения молекул метана в цепочках ниже 14 К и в ориентационно упорядоченной подсистеме в твердом метане ниже 20 К подобен. Более низкая, чем в кристалле, температура ориентационного фазового перехода в цепочках указывает, что в цепочках высота барьеров, препятствующих вращению молекул метана, меньше, чем в кристалле.

Выводы

Впервые измерена теплоемкость $C_p(T)$ 1D цепочек метана в канавках на внешней поверхности связок з-ОУНТ

в области температур 2–60 К методом адиабатической калориметрии.

Сравнение экспериментальной $C_p(T)$ и теоретической фононной $C_{v,ph}(T)$ кривых теплоемкости указывает на значительный вклад вращательного движения молекул метана.

Характер температурной зависимости C_p ниже 12 К указывает на наличие аномалии типа Шоттки, обусловленной туннельным вращением молекул метана между нижайшими энергетическими уровнями вращательных спектров A -, T - и E -спин-ядерных модификаций.

При температурах около 14 К в цепочках метана, по-видимому, происходит ориентационный фазовый переход с изменением характера вращательного движения молекул CH_4 от либраций к заторможенному вращению.

В интервале температур 30–40 К величина вращательной теплоемкости близка к величине теплоемкости для свободного вращения молекул метана ($3R/2$).

Увеличение производной $dC_p(T)/dT$ выше 40 К и особенность в $C_p(T)$ вблизи 52 К обусловлены процессами распада 1D цепочек CH_4 .

Авторы благодарны М. А. Стржемечному за полезную дискуссию.

1. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, V.V. Sumarokov, and M.S. Barabashko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 801 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 618 (2013)].
2. М.И. Багацкий, М.С. Барабашко, В.В. Сумароков, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 532 (2014), [*JETP Lett.* **99**, 461 (2014)].
3. M.S. Barabashko, M.I. Bagatskii, and V.V. Sumarokov, in: *Nanotechnology in the Security Systems*, Springer, the Netherlands (2015), p. 121.
4. V.V. Sumarokov, M.I. Bagatskii, and M.S. Barabashko, in: *Springer Proceedings in Physics*, vol. 156: *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanotechnology, and Applications*, Springer, Switzerland (2015), p. 175.
5. M.I. Bagatskii, M.S. Barabashko, and V.V. Sumarokov, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 568 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 441 (2013)].

6. M.I. Bagatskii, V.V. Sumarokov, and A.V. Dolbin, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 535 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 424 (2011)].
7. M.I. Bagatskii, M.S. Barabashko, A.V. Dolbin, and V.V. Sumarokov, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 667 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 523 (2012)].
8. A. Siber, *Phys. Rev. B* **66**, 235414 (2002).
9. E.V. Manzhelii, S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, and K.A. Minakova, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 718 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 557 (2015)].
10. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, I.Ya. Minchina, and L.D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House, N.Y.–Wallingford (UK) (1996), p. 236.
11. M.R. Johnson, S. Rols, P. Wass, M. Muris, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, and N. Dupont-Pavlovsky, *Chem. Phys.* **293**, 217 (2003).
12. M.K. Kostov, M.M. Calbi, and M.W. Cole, *Phys. Rev. B* **68**, 245403 (2003).
13. *Криокристаллы*, Б.И. Веркин, А.Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
14. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 860 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 678 (2008)].
15. *Справочник по физико-техническим основам криогеники*, М. П. Малков (ред.), Энергия, Москва (1973).
16. J.M. Phillips and J.G. Dash, *J. Stat. Phys.* **120**, 721 (2005).
17. *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina (eds.), Begell House inc. Publishers, New York (1999).
18. T. Yamamoto, Y. Kataoke and K. Okada, *J. Chem. Phys.* **66**, 2701 (1977).

The heat capacity of 1D chains of methane molecules in the outer grooves bundles of carbon nanotubes

M.I. Bagatskii, V.V. Sumarokov,
and M.S. Barabashko

The heat capacity at constant pressure C_P of 1D chains of methane molecules adsorbed into the grooves on the outer surface of the bundles of closed single-walled nanotubes has been measured in the temperature range from 2 to 60 K for the first time. Character of the temperature dependence of C_P below 12 K indicates on the presence of Schottky anomaly caused by the tunneling between the lowest energy levels of rotational spectra of A , T , and E -nuclear spin modifications of the methane molecules. Special feature is observed in the area of 14 K, apparently, due to orientational phase transition, in which the nature of the rotational motion of the molecules varies from libration to hindered rotation. It is found that the value of the rotational heat capacity is close to the case of free rotation of the methane molecules in the temperature range of 30–40 K. The increase in derivative $dC_P(T)/dT$ above 40 K and peculiarity in the $C_P(T)$ near 52 K are due to the processes of decay of 1D chains of CH_4 .

PACS: 65.40.Ba Heat capacity;

65.80.-g Thermal properties of small particles, nanocrystals, nanotubes and other related systems;

68.65.-k Low-dimensional, mesoscopic, nanoscale and other related systems: structure and nonelectronic properties;

81.07.De Nanotubes.

Keywords: heat capacity of low-dimensional systems, rotational heat capacity, 1D chain, the heat capacity of one-dimensional molecular chains.