

Диффузия примесей H_2 и Ne в фуллерите C_{60} . Квантовые эффекты

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

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

Статья поступила в редакцию 6 июня 2012 г.

Методом прямого измерения давления исследована кинетика сорбции и последующей десорбции газообразных нормального водорода и неона порошком фуллерита C_{60} в интервале температур 12–292 К. Исходя из измеренных характеристических времен заполнения молекулами газа октаэдрических междоузлий фуллерита, определены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей H_2 и Ne в фуллерите. С понижением температуры ниже комнатной наблюдавшееся в обоих растворах уменьшение коэффициентов диффузии примесей сменяется их быстрым ростом ниже 90 К для H_2 и ниже 100 К для Ne. При самых низких температурах эксперимента температурная зависимость диффузии ослабевает. Обнаруженные особенности объясняются конкуренцией термически активированной диффузии, доминирующей при относительно высоких температурах, и квантовой диффузии, доминирующей при низких температурах.

Методом прямого вимірювання тиску досліджено кінетику сорбції та наступної десорбції газоподібних нормального водню і неону порошком фулериту C_{60} в інтервалі температур 12–292 К. Виходячи з виміряних характеристичних часів заповнення молекулами газу октаедричних міжвузловин фулериту, визначено температурні залежності коефіцієнтів дифузії домішок H_2 і Ne у фулериті. Зі зниженням температури нижче кімнатної зменшення коефіцієнтів дифузії домішок, що спостерігалось в обох розчинах, змінюється їхнім швидким зростанням нижче 90 К для H_2 і нижче 100 К для Ne. При найнижчих температурах експерименту температурна залежність дифузії слабшає. Виявлені особливості пояснюються конкуренцією термічно активованої дифузії, що домінує при відносно високих температурах, і квантової дифузії, яка домінує при низьких температурах.

PACS: 68.43.Mn Кинетика адсорбции.

Ключевые слова: Квантовая диффузия, кинетика сорбции, фуллерит C_{60} , H_2 , Ne.

Введение

Кристаллическая решетка фуллерита C_{60} имеет достаточно большие междоузельные полости, которые могут заполняться относительно небольшими молекулами других веществ. В решетке C_{60} на каждую молекулу приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические полости [1,2]. Заполнение этих полостей примесями может приводить к возникновению систем с качественно новыми свойствами. Особенно ярко это проявляется при низких температурах, при которых возникают квантовые эффекты. В частности, внедрение в междоузельные полости кристаллической решетки фуллерита C_{60} атомов щелочных металлов приводит к переходу такого раствора в сверхпроводящее

состояние при температуре около 33 К [3]. В работах [4–10] было показано, что заполнение полостей кристаллической решетки фуллерита атомами и молекулами газов способствует проявлению при температурах, близких к температуре кипения жидкого гелия, фазовых превращений между различными ориентационными стеклами фуллерита. Предполагалось, что упомянутые фазовые превращения осуществляются в результате туннельных переориентаций молекул C_{60} .

При насыщении фуллерита примесями легких газов возможные квантовые эффекты могут быть обусловлены туннельным движением примесных частиц в фуллерите. Вероятность туннельного движения примесных частиц возрастает при уменьшении взаимодействия примеси с решеткой фуллерита и уменьшении массы и

размера атома (молекулы) примеси. Кинетика сорбции и десорбции существенно зависит от диффузии примесей и чувствительна к механизму перемещения примесных частиц в твердом C_{60} .

Возможность туннельного перемещения частиц в кристалле (квантовая диффузия) была предсказана А.Ф. Андреевым и И.М. Лифшицем [11]. В данной работе будет идти речь только о квантовой диффузии нейтральных молекул и атомов, а не ионов или состояний. Впервые явление квантовой диффузии было обнаружено в твердых растворах 3He в 4He и детально изучено экспериментально и теоретически [12–19]. В работах, входящих в этот далеко не полный перечень, обнаружено, в частности, увеличение коэффициента диффузии при понижении температуры вследствие возрастания роли туннельного механизма. Также в данных работах показано, что при достаточно низких температурах практически отсутствует температурная зависимость коэффициента диффузии.

В работах [20,21] нами были измерены характеристические времена заполнения октаэдрических и тетраэдрических междуузлий фуллерита C_{60} примесями 4He и 3He и, используя полученные результаты, определены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей 3He и 4He в фуллерите. В этих работах было установлено, что при понижении температуры от 292 до 80 К происходит уменьшение коэффициентов диффузии, что соответствует доминированию термоактивационного процесса диффузии изотопов гелия в фуллерите. Дальнейшее понижение температуры до 8–10 К привело к увеличению коэффициентов диффузии более чем на порядок. При этом в области температур ниже 8 К коэффициенты диффузии 3He и 4He не зависели от температуры, что позволило высказать предположение о туннельном характере диффузии гелия в фуллерите C_{60} [20,21]. Логично было предположить, что квантовые явления могут в какой-то степени также проявляться в диффузии в фуллерите других легких газов — водорода и, возможно, неона.

Кинетика сорбции водорода фуллеритом при комнатной температуре была исследована ранее в работах [22,23] методом рентгеновской дифракции. В этих работах было изучено влияние процесса интеркаляции молекулярного водорода на параметр кристаллической решетки монокристаллического и поликристаллического фуллерита и показано, что водород заполняет только октаэдрическую подсистему полостей кристалла фуллерита. В работе [24] исследовалась кинетика сорбции Ne при комнатной температуре. В соответствии с выводами этой работы, в процессе сорбции неон также заполняет только октаэдрические полости кристаллической решетки фуллерита. При более низких температурах кинетика сорбции водорода и неона фуллеритом ранее не изучалась.

Техника эксперимента

В данной работе были исследованы температурные зависимости кинетики сорбции фуллеритом C_{60} нормального водорода и неона и десорбции этих газов из фуллерита. Кинетика сорбции и десорбции газообразных H_2 и Ne изучалась методом измерения временной зависимости давления газа, находящегося в контакте с порошком C_{60} в замкнутом объеме. Более подробно методика исследований и описание экспериментального оборудования изложены в работах [20,21]. Был использован порошок фуллерита C_{60} с размером гранул около 1 мкм, чистотой 99,99 вес.% и массой 515,2 мг. Перед проведением исследований порошок с целью удаления газообразных примесей и влаги был вакуумирован в течение трех суток при температуре около 450 °С, после чего в течение непродолжительного времени (~30 мин в атмосфере воздуха) был перемещен в измерительную ячейку и вновь вакуумирован при комнатной температуре в течение двух суток.

Исследования кинетики сорбции и десорбции водорода были выполнены в температурном интервале 12–292 К. Насыщение фуллерита водородом проводилось при давлении газообразного водорода 10 Торр. Для насыщения фуллерита был использован нормальный водород с чистотой 99,98% (примеси: $O_2 \leq 0,01\%$ и $N_2 \leq 0,01\%$). Поскольку во всем температурном интервале исследований давление водорода в измерительной ячейке было существенно ниже давления насыщенных паров (13,9 Торр для H_2 при $T = 12$ К [25]), такой режим насыщения образца позволил избежать конденсации паров водорода и образования пленок H_2 на поверхности зерен порошка и стенках ячейки.

В процессе насыщения фуллерита водородом непрерывно измерялось изменение давления газообразного водорода в замкнутом объеме измерительной ячейки при помощи емкостного датчика давления фирмы MKS «Baratron», позволяющего измерять низкие давления с погрешностью не более $1 \cdot 10^{-3}$ Торр. После достижения в ячейке равновесного давления газообразный водород быстро (в течение ~1 мин) удалялся из измерительной ячейки, после чего ячейка вновь герметизировалась и регистрировалось изменение давления в процессе десорбции водорода из порошка. После окончания процесса десорбции при заданной температуре образца и установления в ячейке равновесного давления десорбированный из порошка фуллерита водород удалялся путем вакуумирования. Контроль изменения давления в измерительной ячейке после завершения вакуумирования показал практически полное прекращение десорбции водорода из порошка. После удаления водорода порошок охлаждался до последующей температуры измерений, и процесс насыщения и десорбции повторялся при следующей заданной температуре.

Исследования кинетики сорбции неона фуллеритом и последующей десорбции неона были выполнены в температурном интервале 20–292 К в соответствии с той же методикой, которая была использована при исследовании кинетики сорбции и десорбции водорода. В измерениях был использован тот же образец фуллерита C₆₀, что и при насыщении фуллерита водородом. Непосредственно перед началом исследований образец был вакуумирован при температуре 250 °С в течение суток. Образец фуллерита насыщался неоном, содержащим не более 0,002% примесей.

Результаты и их обсуждение

Поскольку молекулы H₂ и атомы Ne располагаются только в октаэдрических полостях фуллерита [22–24], насыщение фуллерита водородом и неоном имеет одностадийный характер. Это позволило нам в первом приближении описать временные зависимости изменения давления P указанных газов при сорбции (либо десорбции) экспоненциальной функцией с характеристическим временем τ :

$$\Delta P = A(1 - \exp(-t/\tau)). \quad (1)$$

Значения параметра экспоненты τ , а также параметра A находились путем подгонки к экспериментальным данным. Основываясь на выводах работ [22–24], можно предположить, что параметр экспоненты τ соответствует характеристическому времени процесса заполнения молекулами водорода и атомами неона октаэдрической подсистемы междоузельных полостей кристаллической решетки фуллерита.

На рис. 1 в качестве примера показана выполнимость зависимости (1) для описания процесса десорбции водорода из фуллерита.

Необходимо отметить, что временные зависимости изменения давления, полученные при сорбции и десорбции газа для одного и того же значения температуры образца, качественно подобны и их характери-

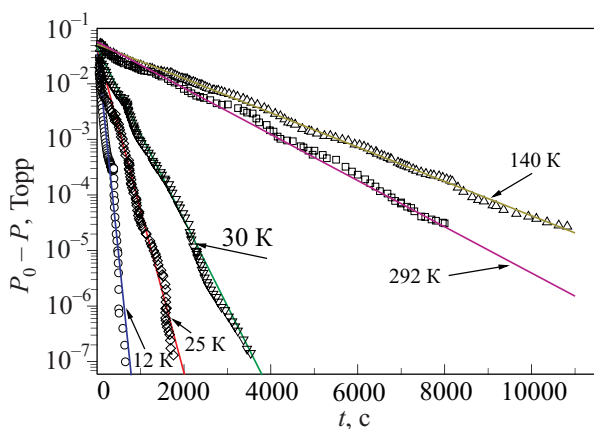


Рис. 1. Экспериментальные данные (символы) и расчетные зависимости (линии) изменения давления в процессе десорбции водорода из образца фуллерита C₆₀.

стические времена совпадали в пределах погрешности методики определения. Кроме того, характеристическое время τ практически не зависело от исходного давления газа в измерительной ячейке во время насыщения образца.

Следует отметить, что в наших экспериментах концентрация H₂, сорбированного порошком фуллерита, не превышала 10 мол %. С другой стороны, полученные нами оценки концентрации H₂ более чем на порядок превышают количество водорода, которое могло бы сорбироваться на границах зерен фуллерита при размере зерна около 1 мкм. Таким образом, примесные молекулы H₂ располагаются главным образом внутри зерен поликристаллического образца фуллерита. Это же заключение справедливо и для примесных атомов Ne.

Кинетика изученных процессов сорбции и десорбции определяется диффузией молекул H₂ и Ne в фуллерите C₆₀. Полученные характеристические времена сорбции (десорбции) τ позволили оценить порядок величин коэффициентов диффузии газов в фуллерите C₆₀, используя соотношение:

$$D \approx \frac{\bar{l}^2}{6\tau}, \quad (2)$$

где \bar{l} — среднее значение размера зерна порошка C₆₀ (~1 мкм); τ — характеристическое время сорбции.

На рис. 2 приведена температурная зависимость коэффициента диффузии H₂ в фуллерите C₆₀ (▲). В температурном интервале 12–290 К ее поведение близко по характеру к полученным нами ранее температурным зависимостям коэффициентов диффузии изотопов гелия в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита [20,21].

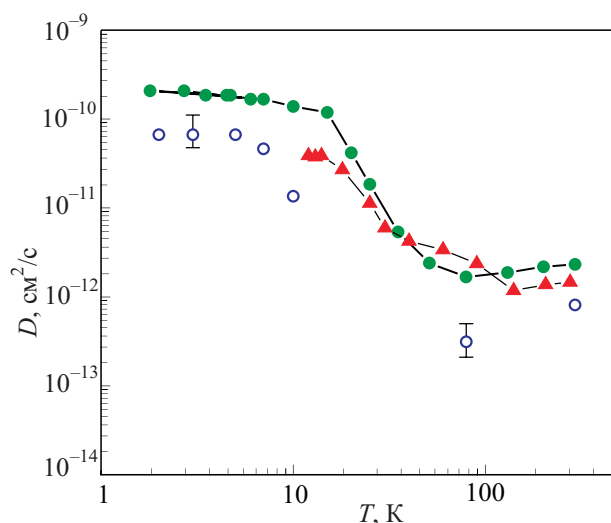


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии H₂ (▲) в фуллерите C₆₀. Для сравнения показаны полученные ранее [20,21] температурные зависимости коэффициентов диффузии ⁴He (○) и ³He (●) в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита.

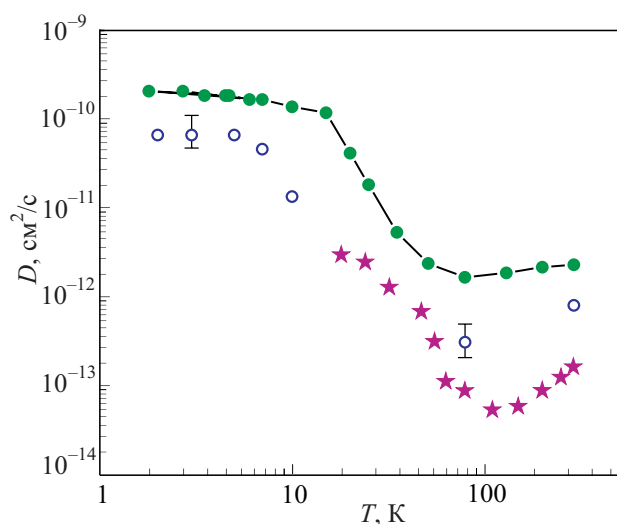


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии Ne (★) в фуллерите C_{60} и температурные зависимости коэффициентов диффузии 4He (○) и 3He (●) в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита [20,21].

На рис. 3 приведена температурная зависимость коэффициента диффузии Ne (★) в фуллерите C_{60} совместно с температурными зависимостями коэффициентов диффузии 4He и 3He в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита [20,21].

Напомним, что приведенные результаты получены, в конечном счете, из измерений давлений сорбируемых газов. Относительно низкая упругость пара неона и водорода не позволила распространить наши исследования на область температур жидкого гелия, как это было сделано ранее при изучении диффузии изотопов гелия в фуллерите [20,21].

На рис. 2 и 3 видно, что при понижении температуры от 292 до 90–100 К наблюдалось уменьшение коэффициентов диффузии как водорода, так и неона, что соответствует доминированию термоактивационного процесса диффузии примесей в фуллерите. Дальнейшее понижение температуры до 12–18 К сопровождалось быстрым ростом коэффициентов диффузии и привело к их увеличению более чем на порядок. При самых низких температурах эксперимента температурная зависимость диффузии ослабевает, проявляя тенденцию к независимости коэффициентов диффузии от температуры, обнаруженную ранее [20,21] при изучении диффузии изотопов гелия в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита в области гелиевых температур. Это может быть объяснено вкладом туннелирования примесных молекул водорода и атомов неона сквозь потенциальные барьеры, разделяющие междоузельные полости кристаллической решетки фуллерита. Вероятность такого туннелирования более высока для молекул водорода, имеющих на порядок меньшую, чем атомы Ne , массу, в результате чего ко-

эффициенты диффузии для H_2 при прочих равных условиях оказываются больше. В то же время различие значений коэффициентов диффузии молекул водорода и атомов 3He , 4He в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита достаточно невелико.

При обсуждении результатов настоящей работы А.И. Прохвятилов обратил наше внимание на то обстоятельство, что резкое изменение температурной зависимости коэффициентов диффузии всех исследованных примесных частиц (изотопов гелия, водорода и неона) в фуллерите наблюдается вблизи температуры стеклования фуллерита ($T_g \approx 90$ К). Возможно, что в результате стеклования возникают направления, в которых барьеры, разделяющие полости кристаллической решетки фуллерита, существенно понижаются. Это и приводит к возрастанию вероятности туннелирования и усилению вклада туннелирования в диффузионные процессы при переходе от частично ориентационно-упорядоченной фазы фуллерита к ориентационному стеклу.

Выводы

Используя измеренные характеристические времена заполнения октаэдрических междоузлий фуллерита C_{60} примесями водорода и неона определены температурные зависимости коэффициентов диффузии примесей H_2 и Ne в фуллерите. При понижении температуры ниже комнатной наблюдавшееся в обоих растворах уменьшение коэффициентов диффузии примесей сменяется их быстрым ростом ниже 90 К для H_2 и ниже 100 К для Ne . В области температур от 12 до 14 К в случае водорода и 18–24 К в случае неона коэффициенты диффузии слабо зависят от температуры. Обнаруженные особенности поведения температурной зависимости коэффициентов диффузии H_2 и Ne в фуллерите объясняются конкуренцией термически активированной диффузии, доминирующей при относительно высоких температурах, и квантовой диффузии, доминирующей при низких температурах.

Авторы благодарны А.И. Прохвятилову за плодотворное обсуждение работы.

Авторы выражают признательность Национальной академии наук Украины за финансовую поддержку данной работы в рамках целевой программы «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (договор №4/12-Н).

1. M.J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.* **5**, 1497 (1995).
2. C.H. Pennington and V.A. Stenger, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 855 (1996).
3. A.F. Hebard, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **23**, 159 (1993).
4. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, G.E. Gadd, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilo, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 324 (2003)].

5. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, D. Cassidy, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 565 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 429 (2005)].
6. V.G. Manzhelii, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 913 (2006) [*Low Temp. Phys.* **32**, 695 (2006)].
7. A.V. Dolbin, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 618 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 465 (2007)].
8. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1401 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1068 (2007)].
9. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 592 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 465 (2008)].
10. A.B. Долбин, В.Г. Гаврилко, В.Б. Есельсон, В.Г. Манжелый, Н.А. Винников, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, B. Sundqvist, *ФНТ* **35**, 299 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 226 (2009)].
11. А.Ф. Андреев, И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **56**, 2057 (1969).
12. M.G. Richards, J. Pope, and A. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 708 (1972).
13. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, Ю.Е. Шульман, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 25 (1973).
14. А.Ф. Андреев, *УФН* **118**, 251 (1976).
15. Yu. Kagan, *J. Low Temp. Phys.* **87**, 525 (1992).
16. В.Н. Григорьев, Б.Н. Есельсон, В.А. Михеев, *ФНТ* **1**, 571 (1975) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 277 (1975)].
17. В.А. Слюсарев, М.А. Стржемечный, И.А. Бухарович, *ФНТ* **3**, 1229 (1977) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **3**, 591 (1977)].
18. Дж.Э. Сакко, А. Вайдом, в кн.: *Квантовые жидкости и кристаллы*, Мир, Москва (1979), с. 236.
19. В.Н. Григорьев, *ФНТ* **23**, 5 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 1 (1997)].
20. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 226 (2010)].
21. A.B. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелый, Н.А. Винников, С.Н. Попов, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 638 (2011).
22. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Осипьян, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФНТ* **34**, 86 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 69 (2008)].
23. К.А. Yagotintsev, Yu.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, E. Schafner, and M. Zehetbauer, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 315 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 238 (2009)].
24. И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов, Ю.Е. Стеценко, М.А. Стржемечный, К.А. Яготинцев, *ФНТ* **33**, 119 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 89 (2007)].
25. H.W. Wooley, R.B. Scott, and F.G. Brickwedde, *J. Res. Nat. Bureau Stand.* **41**, 379 (1948).

Diffusion of H₂ and Ne impurities in fullerite C₆₀. Quantum effects

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

The kinetics of sorption and subsequent desorption of normal H₂ and Ne gases in a C₆₀ powder has been investigated in the temperature interval 12–292 K by the method of direct pressure measurement. The measured characteristic times during which the octahedral interstitial sites of fullerite were occupied by the gas molecules were used to obtain the temperature dependences of the coefficients of H₂ and Ne diffusion in fullerite. On going below room temperature the diffusion coefficients of the impurities first decreases in both the mixtures and then started to grow fast below 90 K (H₂) and 100 K (Ne). The temperature dependence of the diffusion becomes weak at the lowest temperatures of the experiment. The features revealed are attributed to the competition between the thermally activated diffusion dominant at comparatively high temperatures and the quantum diffusion that prevails at low temperatures.

PACS: 68.43.Mn Adsorption kinetics.

Keywords: quantum diffusion, sorption kinetics, fullerite C₆₀, ⁴He.