

# Тепловое расширение растворов дейтерометана в фуллерите $C_{60}$ при низких температурах. Изотопический эффект

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

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

G.E. Gadd, S. Moricca, and D. Cassidy

*Australian Nuclear Science & Technology Organisation, NSW 2234, Australia*

B. Sundqvist

*Department of Physics, Umea University, SE - 901 87 Umea, Sweden*

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2008 г., после переработки 8 декабря 2008 г.

Исследовано тепловое расширение растворов  $CD_4$  в ориентационном стекле  $C_{60}$  с молярными концентрациями дейтерометана 20 и 50% в интервале температур 2,5–23 К. Ориентационное стекло  $CD_4$ – $C_{60}$  в температурном интервале 4,5–5,5 К претерпевает фазовый переход первого рода, что проявляется в гистерезисе коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$ , а также в наличии максимумов на температурных зависимостях  $\alpha(T)$  и  $\tau_1(T)$ , где  $\tau_1$  — характеристическое время термализации исследуемых образцов. Определены характеристические времена реориентации молекул  $C_{60}$  и фазовых превращений в изученных растворах. Результаты настоящего исследования сопоставлены с результатами аналогичного исследования раствора  $CH_4$ – $C_{60}$ . Сделан вывод о туннельном вращении молекул  $CH_4$  и  $CD_4$  в октаэдрических междуузлиях решетки фуллерита  $C_{60}$ .

Досліджено теплове розширення розчинів  $CD_4$  в орієнтаційному склі  $C_{60}$  з молярними концентраціями дейтерометану 20 та 50% в інтервалі температур 2,5–23 К. В орієнтаційному склі  $CD_4$ – $C_{60}$  в температурному інтервалі 4,5–5,5 К відбувається фазовий перехід першого роду, що проявляється в гистерезисі коефіцієнта лінійного теплового розширення  $\alpha$ , а також в наявності максимумів на температурних залежностях  $\alpha(T)$  та  $\tau_1(T)$ , де  $\tau_1$  — характеристичний час термалізації досліджених зразків. Визначено характеристичні часи реорієнтації молекул  $C_{60}$  і фазових перетворень у вивчених розчинах. Результати дослідження зіставлено з результатами аналогічного дослідження розчину  $CH_4$ – $C_{60}$ . Зроблено висновок про тунельне обертання молекул  $CH_4$  та  $CD_4$  в октаедричних міжвузловинах кристалічної ґратки фуллерита  $C_{60}$ .

PACS: **65.60.+a** Тепловые свойства аморфных твердых тел и стекол: теплоемкость, тепловое расширение и пр.;  
74.70.Wz Фуллерены и родственные материалы.

Ключевые слова: фуллерит, тепловое расширение, метан, изотопический эффект.

## Введение

Допирование газами существенно изменяет свойства фуллерита  $C_{60}$  при низких температурах [1–3]. Так, при дилатометрических и рентгеновских исследо-

ваниях растворов атомарных (He, Ar, Kr, Xe, Ne) и простых молекулярных ( $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , CO,  $CH_4$ ) газов в фуллерите  $C_{60}$  при низких температурах обнаружен и исследован ряд качественных особенностей. К ним относятся появление отрицательной составляющей коэф-

фициента теплового расширения и возникновение фазовых переходов первого рода в ориентационных стеклах  $C_{60}$  [4–12]. По мнению авторов упомянутых работ, отрицательная составляющая теплового расширения обусловлена туннельной переориентацией части молекул  $C_{60}$ . Растворенные в фуллерите атомы и молекулы газов облегчают указанную переориентацию. Возможность переориентации молекул  $C_{60}$  была рассмотрена в теоретических работах [13,14]. Термодинамическое рассмотрение фазовых переходов в ориентационных стеклах (полиаморфизм) на базе фуллерита выполнено в работах [4,5,15].

Количественные и качественные особенности поведения растворов газов в фуллерите  $C_{60}$  зависят, в частности, от концентрации растворенных газов и их молекулярных (атомарных) параметров. К таким параметрам относятся масса, размеры и форма молекул, их моменты инерции, мультипольные электрические моменты, а также спины молекул и их ядер.

Для дилатометрических исследований в настоящей работе в качестве газовой примеси в  $C_{60}$  был выбран дейтерометан  $CD_4$ . Полученные результаты предполагалось сравнить с результатами выполненных нами ранее дилатометрических исследований растворов  $CH_4-C_{60}$  [8].

Выбор в качестве примесей  $CH_4$  и  $CD_4$  для изучения изотопических эффектов обусловлен следующими соображениями. Молекулы  $CH_4$  и  $CD_4$  отличаются, главным образом, моментами инерции и характеристиками их спин-ядерных модификаций [16–18]. Это позволяет ожидать существенного различия в энергетических спектрах вращательного движения и энергии нулевого вращательного движения молекул  $CH_4$  и  $CD_4$ , расположенных в октаэдрических междуузлиях решетки  $C_{60}$  [19,20]. Упомянутое различие может привести к разному характеру вращательного движения молекул  $CH_4$  и  $CD_4$  в междуузлиях фуллерита  $C_{60}$  и, возможно, к заметному различию в нецентральной взаимодействии этих молекул с молекулами  $C_{60}$ . В свою очередь, это может проявиться в поведении теплового расширения и фазовых превращениях растворов  $CH_4-C_{60}$  и  $CD_4-C_{60}$ .

В настоящей работе исследованы растворы  $CD_4-C_{60}$  с молярными концентрациями дейтерометана 20 и 50% в интервале температур 2,5–23 К.

### Приготовление образцов и методика измерений

Использовали фуллерит  $C_{60}$  чистотой 99,98% весовых, фирмы Term, USA, Berkeley, CA. Образец  $CD_4-C_{60}$  с низкой концентрацией примеси дейтерометана (20%) был получен путем допирования фуллерита примесью  $CD_4$  при комнатной температуре и атмосферном давлении примесного газа. Перед насыщением примесью дейтерометана образец для удаления других газовых

примесей был выдержан в условиях динамического вакуумирования ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) в течение 10 суток при температуре 300–400 °С. Далее дегазированный таким образом образец чистого фуллерита был помещен в герметичную ампулу, заполненную при комнатной температуре дейтерометаном до давления 760 мм рт. ст. В этих условиях образец находился в течение 83 суток.

Для определения концентрации дейтерометана в полученном таким образом растворе был использован низкотемпературный вакуумный десорбционный газоанализатор, конструкция и принцип действия которого подробно изложены в работе [21].

Методика приготовления и анализа образца фуллерита с 50 мол.% дейтерометана описаны в работе [22].

Исследования теплового расширения раствора  $CD_4-C_{60}$  выполнены на низкотемпературном емкостном dilatометре. Подробно конструкция dilatометра и методика измерений описаны в работе [23]. Непосредственно перед дилатометрическими исследованиями измерительную ячейку с образцом, содержащим примесь дейтерометана, медленно охлаждадали до температуры 70 К, при которой дейтерометан, оставшийся вне образца, был удален из ячейки. Дальнейшее охлаждение и последующие исследования проводили в вакууме не хуже  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. После того, как образец  $CD_4-C_{60}$  находился при температуре жидкого гелия около четырех часов, были выполнены исследования его теплового расширения.

### Результаты измерений. Дискуссия

Температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР)  $\alpha(T)$  образца  $C_{60}$  с концентрациями дейтерометана 20 и 50 мол.% представлены на рис. 1. Приведенные на рисунке кривые были получены путем усреднения результатов нескольких серий экспериментов.

На рис. 1 видно, что при нагревании и последующем охлаждении образцов  $CD_4-C_{60}$  при температурах выше 4–4,5 К наблюдался гистерезис коэффициента линейного теплового расширения, свидетельствующий о существовании фазового превращения первого рода в ориентационном стекле  $CD_4-C_{60}$  [5]. Ниже 4 К значения  $\alpha(T)$ , полученные при нагревании и охлаждении образцов, совпадали.

В температурном интервале 4,5–5,5 К при нагревании образцов, допированных дейтерометаном, наблюдалась плохая воспроизводимость результатов измерений. При нагреве стекол  $CD_4-C_{60}$  в этом температурном интервале обнаружен максимум на температурных зависимостях КЛТР (см. рис. 1, кривые 1 и 2). Естественно предположить, что в этом интервале температур находится температура ориентационного фазового перехода первого рода в фул-

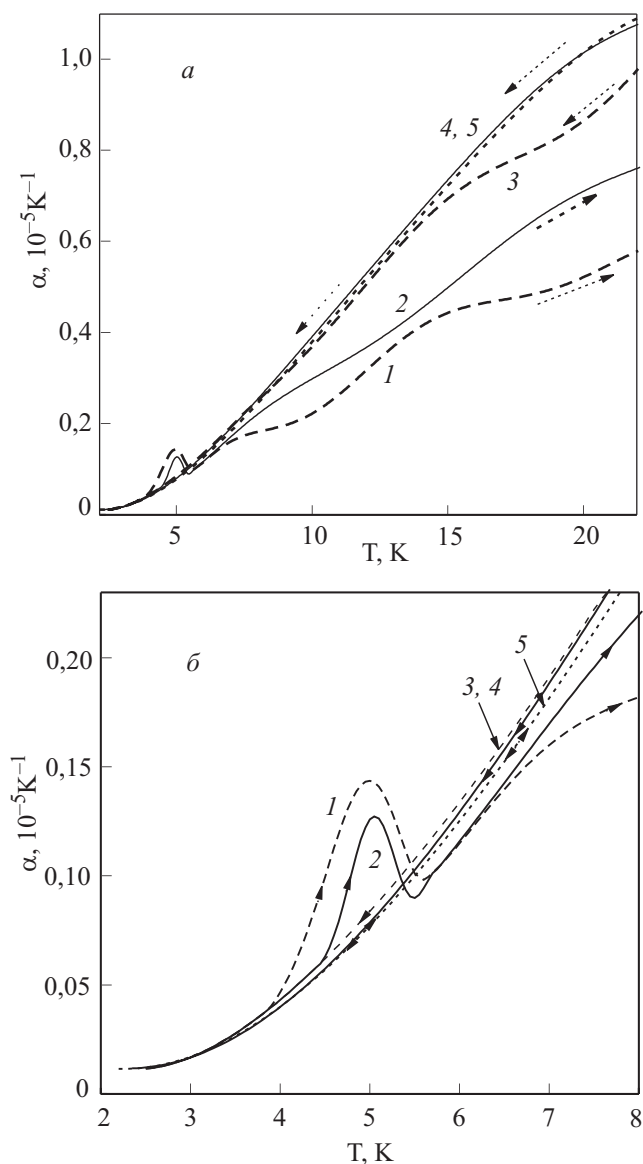


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения фуллерита C<sub>60</sub>, содержащего различные концентрации примеси дейтерометана, в температурном интервале: 2,5–23 К (а); 2,5–8 К (б); нагрев образца: 50 мол.% CD<sub>4</sub> (1), 20 мол.% CD<sub>4</sub> (2), охлаждение образца: 50 мол.% CD<sub>4</sub> (3), 20 мол.% CD<sub>4</sub> (4), образец чистого C<sub>60</sub> (линия точками, нагрев–охлаждение) (5).

лерите, насыщенном дейтерометаном. При этом температура фазового перехода в пределах погрешности эксперимента не зависит от концентрации дейтерометана.

Любопытно отметить, что температуры фазовых переходов в ориентационных стеклах N<sub>2</sub>–C<sub>60</sub> [6], O<sub>2</sub>–C<sub>60</sub> [7], CO–C<sub>60</sub> [9] и CH<sub>4</sub>–C<sub>60</sub> [8] находятся в этом же интервале температур 4,5–5,5 К и практически не зависят от концентрации растворенного газа. Это позволяет заключить, что указанные фазовые переходы присущи фуллериту, а растворенные газы лишь облегчают возникновение новой фазы.

При нагревании образцов CD<sub>4</sub>–C<sub>60</sub> тепловое расширение состояло из положительного и отрицательного вкладов, имеющих различные характеристические времена релаксации. Эти составляющие были разделены при помощи методики, изложенной в работе [4]. На рис. 2 представлены температурные зависимости положительных и отрицательных вкладов в коэффициент линейного теплового расширения образцов с высокой и низкой концентрациями дейтерометана. При охлаждении указанных образцов от максимальной температуры опытов (23 К) отрицательная составляющая теплового расширения не обнаружена.

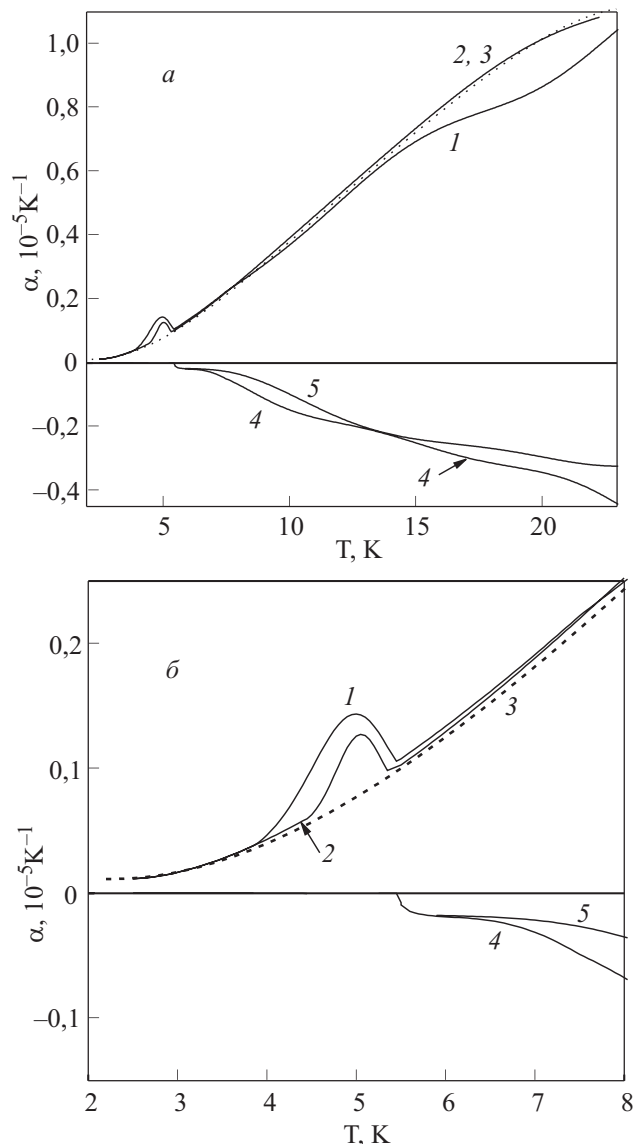


Рис. 2. Температурные зависимости положительного и отрицательного вкладов в коэффициент линейного теплового расширения фуллерита C<sub>60</sub>, допированного дейтерометаном (20 и 50 мол.%); в температурном интервале: 2,5–23 К (а), 2,5–8 К (б), положительный вклад CD<sub>4</sub>–C<sub>60</sub> с 50% (1), 20% (2) дейтерометана, чистый фуллерит (линия точками) (3), отрицательный вклад CD<sub>4</sub>–C<sub>60</sub> с 20% (4), 50% (5) дейтерометана.

Положительный вклад в тепловое расширение обусловлен ангармоничностью низкочастотного (фонного и либронного) спектра образца. Характеристическое время  $\tau_1$  релаксации положительного вклада в  $\alpha(T)$  является характеристическим временем термализации образца. Оно определяется температуропроводностью образца и зависит от его размеров, энергетического спектра, типа решетки и дефектов структуры. Температурные зависимости характеристических времен  $\tau_1$  термализации образцов  $C_{60}$ , чистого и насыщенных дейтерометаном, представлены на рис. 3.

Пик на температурных зависимостях характеристических времен термализации ( $\tau_1$ ) образцов  $C_{60}$  с концентрациями дейтерометана 20 и 50% (рис. 3) служит еще одним свидетельством фазового превращения первого рода в ориентационных стеклах  $CD_4-C_{60}$  вблизи 5 К. Так как  $\tau_1$  характеризует процесс установления более высокой температуры образца в результате увеличения мощности его нагрева [8], то дополнительные затраты тепла на теплоту фазового превращения должны приводить к возрастанию  $\tau_1$ .

Увеличение пиков на температурных зависимостях  $\alpha(T)$  и  $\tau_1(T)$  с ростом концентрации  $CD_4$  (рис. 1–3) можно объяснить концентрационной неоднородностью образцов растворов  $CD_4-C_{60}$ . Фазовое превращение за время эксперимента проявляется лишь в тех областях образца, в которых достигнута необходимая концентрация примесного газа. С ростом концентрации  $CD_4$  возрастает количество таких областей и, соответственно, возрастает обусловленный ими вклад в величину пиков на зависимостях  $\alpha(T)$  и  $\tau_1(T)$ .

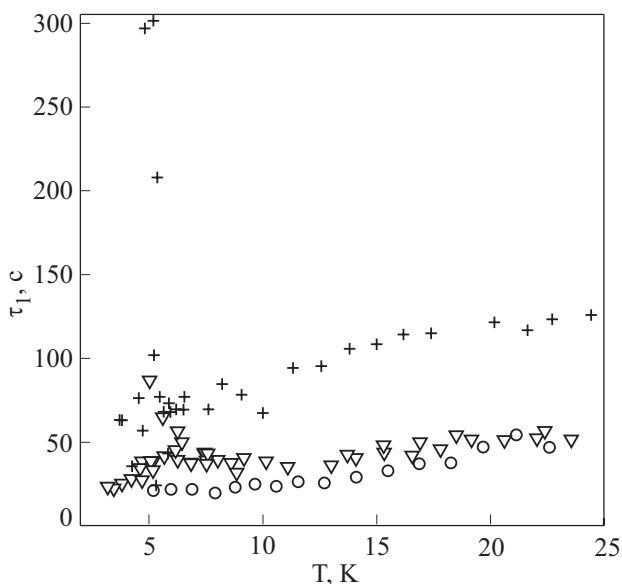


Рис. 3. Характеристические времена  $\tau_1$  положительных вкладов в тепловое расширение образцов фуллерита  $C_{60}$ : насыщенного дейтерометаном с концентрацией, %: 20 ( $\nabla$ ), 50 (+) и чистого ( $\circ$ ).

В области монотонной зависимости  $\tau_1(T)$  возрастание  $\tau_1$  с ростом концентрации дейтерометана обусловлено, по-видимому, увеличением теплосопrotivления образца в связи с дополнительным рассеянием фононов на молекулах дейтерометана и создаваемых этими примесными молекулами напряжениях решетки фуллерита.

Отрицательный вклад в тепловое расширение предположительно обусловлен относительно медленной переориентацией части молекул  $C_{60}$  с изменением температуры. Слабая температурная зависимость характеристического времени переориентации молекул  $C_{60}$  (см. рис. 4) согласуется с теоретическими выводами, сделанными в работе [5,15], и свидетельствует о туннельном механизме переориентации молекул  $C_{60}$ .

Зависимость  $\tau_2$  от концентрации дейтерометана может быть объяснена аналогично тому, как это было сделано в работе [9]. Примесные молекулы дейтерометана двояким образом могут влиять на вероятность реориентации молекул фуллерита. С одной стороны, примесные молекулы  $CD_4$ , раздвигая молекулы  $C_{60}$ , ослабляют нецентральное взаимодействие между ними и облегчают их переориентацию. С другой стороны, нецентральное взаимодействие между молекулами  $CD_4$  и  $C_{60}$  должно затруднять переориентацию молекул  $C_{60}$ . С увеличением концентрации дейтерометана и, следовательно, увеличением числа примесных молекул по соседству с молекулами  $C_{60}$  роль второго механизма должна возрастать, что и приводит к росту  $\tau_2$ .

Как отмечалось во Введении, интересно сопоставить полученные результаты с опубликованными нами ранее [8] результатами аналогичного исследования системы  $CH_4-C_{60}$ . Для того чтобы изотопический эффект проявлялся наиболее отчетливо, на приведенных ниже рис. 5–9 сопоставлены данные для растворов  $CD_4-C_{60}$  и  $CH_4-C_{60}$  с высокими и равными молярными концентрациями метана и дейтерометана (50%).

Судя по положению максимумов на температурных зависимостях  $\alpha(T)$  и  $\tau_1(T)$  растворов  $CD_4-C_{60}$  и

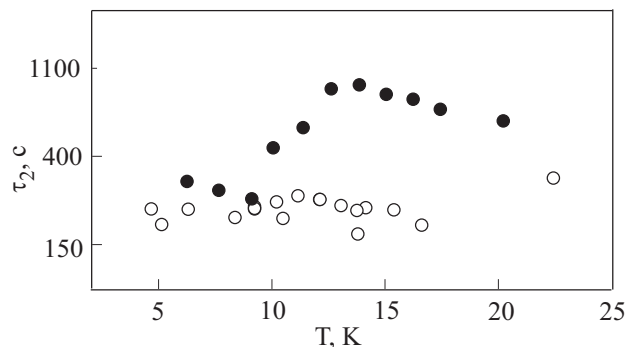


Рис. 4. Характеристические времена  $\tau_2$  отрицательных вкладов в тепловое расширение образцов  $C_{60}$ , насыщенного дейтерометаном с концентрацией, %: 20 ( $\circ$ ) и 50 ( $\bullet$ ).

CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> (рис. 5 и 7) изотопический эффект практически не влияет на температуру фазового превращения первого рода в указанных стеклах. Это еще раз подтверждает высказанное выше утверждение, что температура фазового превращения в ориентационном стекле ( $T \approx 5$  К), в отличие от температуры фазового превращения в кристалле фуллерита ( $T \approx 250$  К), практически не зависит от сорта растворенного газа.

Проявление изотопического эффекта в температурной зависимости  $\tau_2$  характеристического времени переориентации молекул C<sub>60</sub> (рис. 8) близко к величине погрешности эксперимента.

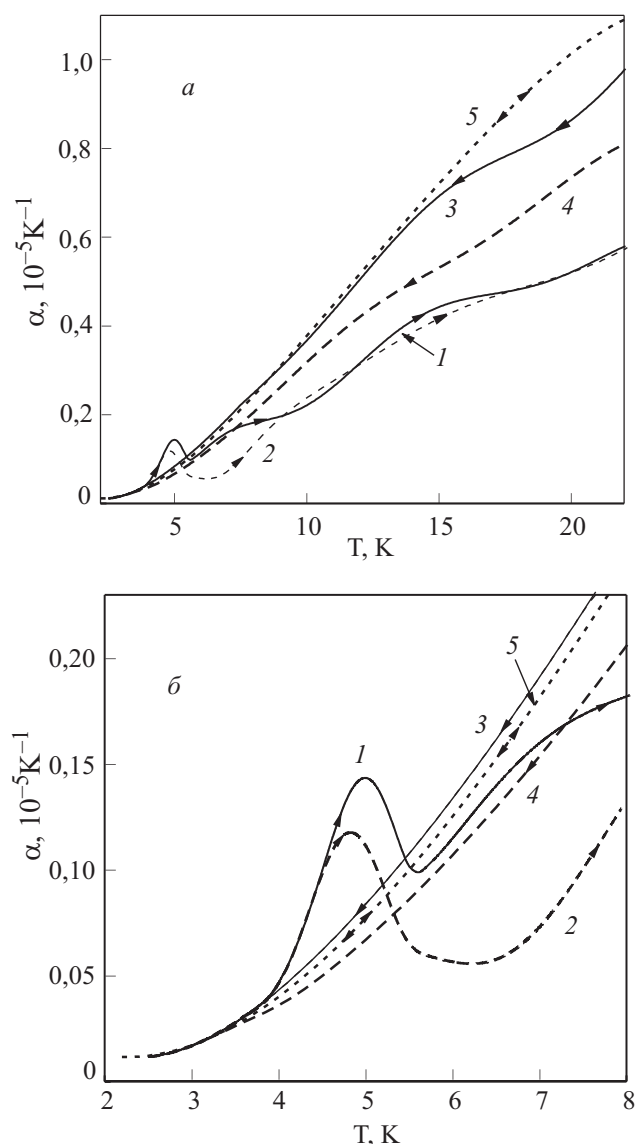


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения фуллерита C<sub>60</sub>, допированного дейтерометаном (50 мол.%, сплошные линии) и метаном (50 мол.%, пунктирные линии), в температурном интервале: 2,5–23 К (а), 2,5–8 К (б); нагрев образца: CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> (1), CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> (2); охлаждение образца: CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> (3), CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> (4), чистый C<sub>60</sub> (линия точками, нагрев-охлаждение) (5).

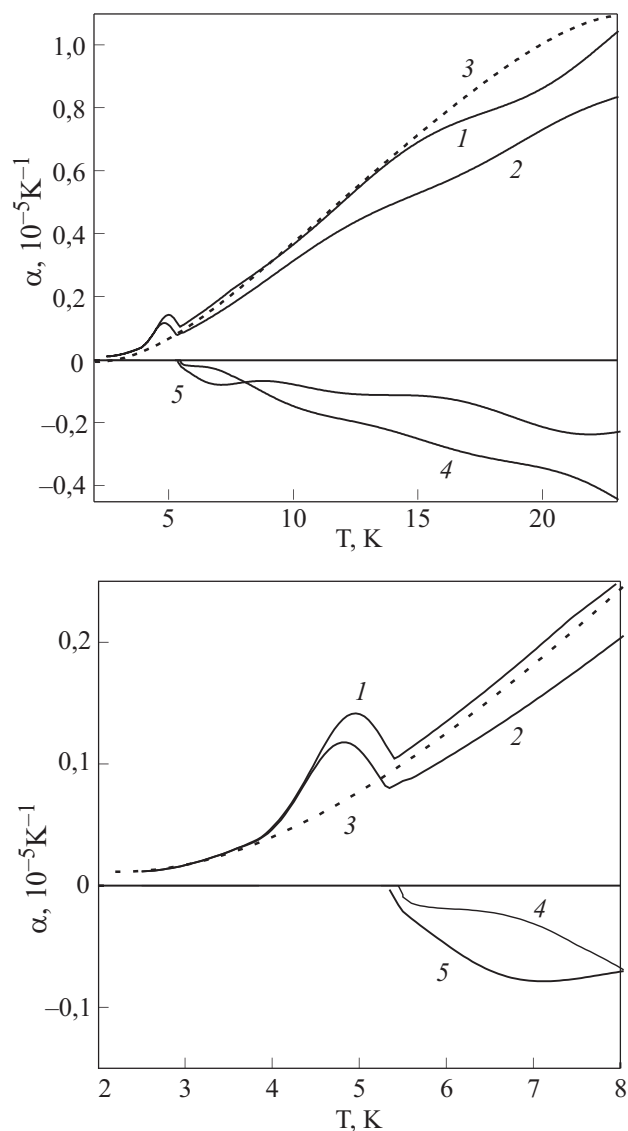


Рис. 6. Температурные зависимости положительного и отрицательного вкладов в коэффициент линейного теплового расширения фуллерита C<sub>60</sub>, допированного дейтерометаном (50 мол.%) и метаном (50 мол.%) в температурном интервале: 2,5–23 К (а); 2,5–8 К (б); положительный вклад: CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> 50% дейтерометана (1), CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> 50% метана (2), чистый фуллерит (линия точками) (3); отрицательный вклад: CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> 50% дейтерометана (4), CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> 50% метана (5).

В настоящей работе и работе [8] проведены исследования температурной стабильности ориентационных фаз растворов CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> и CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> при различных температурах. Для этого в температурной области 5,5–23 К были выполнены измерения временной зависимости коэффициента теплового расширения образцов CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> и CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> при термоциклировании в узких температурных интервалах  $T \pm \Delta T$ , где  $\Delta T$  не превышало 2 К. Методика проведения подобного исследования описана в работе [5]. Термоциклирование приводило к переходу значений КЛТР с кривой 1 и 2

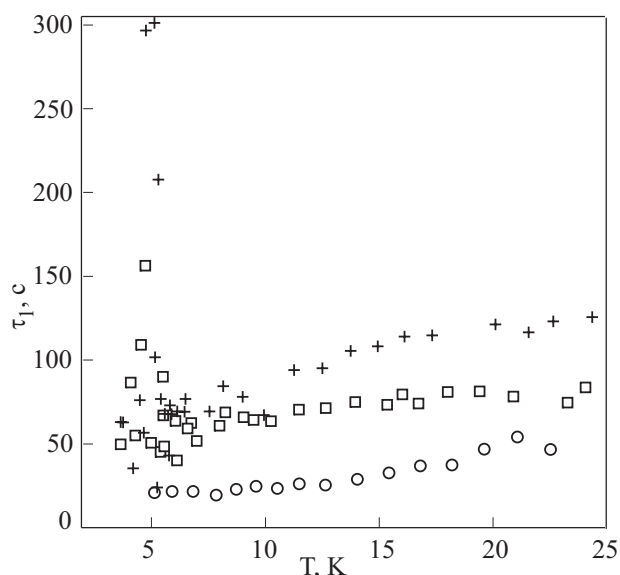


Рис. 7. Характеристические времена  $\tau_1$  положительных вкладов в тепловое расширение образцов  $C_{60}$ : насыщенного дейтерометаном с концентрацией 50% (+), метаном с концентрацией 50% (□) и чистого (○).

(рис. 5, для систем  $CD_4-C_{60}$  и  $CH_4-C_{60}$  соответственно) на кривые 3 и 4, что свидетельствует об относительной стабильности в данном интервале «высокотемпературной» фазы. Анализ временной зависимости указанного перехода позволил оценить характеристические времена фазового превращения  $\tau'$  в ориентационных стеклах  $CD_4-C_{60}$  и  $CH_4-C_{60}$  при циклировании. Полученные температурные зависимости характеристических времен фазового превращения  $\tau'$  показаны на рис. 9. Значения  $\tau'$  для растворов  $CD_4-C_{60}$  заметно меньше, чем для растворов  $CH_4-C_{60}$ . Для сравнения на рис. 9 приведены аналогичные зависимости для исследованных ранее растворов  $N_2-C_{60}$  и  $O_2-C_{60}$ .

Обращает на себя внимание то, что температурные зависимости характеристических времен фазового превращения  $\tau'$  для ориентационных стекол  $CD_4-C_{60}$

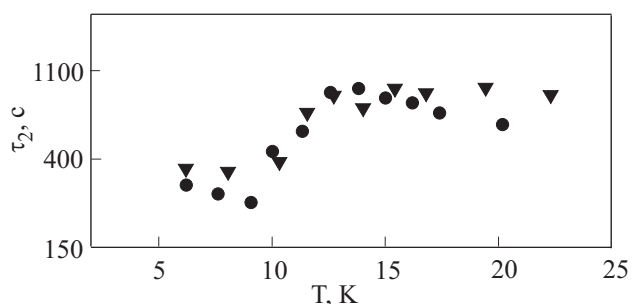


Рис. 8. Характеристические времена  $\tau_2$  отрицательных вкладов в тепловое расширение образцов  $C_{60}$ , насыщенного дейтерометаном с концентрацией 50% (●) и метаном с концентрацией 50% (▼).

и  $CH_4-C_{60}$  [8], в отличие от исследованных ранее растворов  $N_2-C_{60}$  [6] и  $O_2-C_{60}$  [7], не имеют максимума.

Изотопический эффект отчетливо проявляется в температурной зависимости коэффициентов линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  фуллерита  $C_{60}$ , допированного дейтерометаном и метаном (рис. 5 и 6). В «высокотемпературной» фазе ( $T > 5,5$  К) значения положительной составляющей  $\alpha$  раствора  $CH_4-C_{60}$  существенно ниже значений  $\alpha$  чистого фуллерита. Аналогичный эффект наблюдается и в случае раствора  $CD_4-C_{60}$ , но он меньше по величине и проявляется в относительно узком температурном интервале (рис. 6). Это уменьшение коэффициента линейного теплового расширения фуллерита  $C_{60}$  примесями  $CH_4$  и  $CD_4$  не может быть обусловлено переориентацией молекул  $C_{60}$ , поскольку реализуется за относительно короткое время термализации образца. Мы полагаем, что обнаруженный эффект обусловлен туннельной переориентацией молекул  $CH_4$  и  $CD_4$  в октаэдрических междуузлиях решетки фуллерита  $C_{60}$ . Естественно, что отличающиеся более высоким квантовым вращательным параметром [24] примесные молекулы  $CH_4$  сильнее уменьшают тепловое расширение фуллерита. Аналогичный эффект в тепловом расширении твердых аргона и криптона, обусловленный туннельной переориентацией примесных молекул  $N_2$  и  $CH_4$ , экспериментально обнаружен и исследован в работах

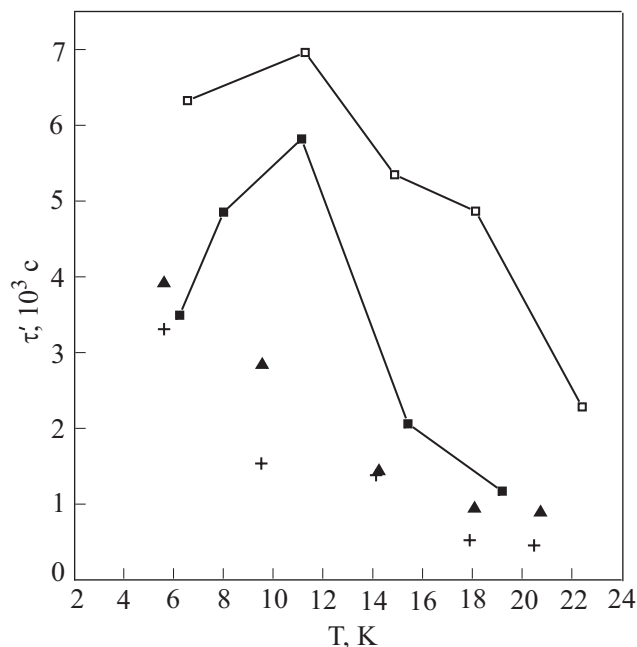


Рис. 9. Температурные зависимости характеристического времени  $\tau'$  фазовых превращений в ориентационных стеклах  $CD_4-C_{60}$ ,  $CH_4-C_{60}$  [8],  $N_2-C_{60}$  [6] и  $O_2-C_{60}$  [7].  $C_{60}$  с концентрацией  $CD_4$  50 мол.% (+);  $C_{60}$  с концентрацией  $CH_4$  50 мол.% (▲);  $C_{60}$  с концентрацией азота 100 мол.% (■);  $C_{60}$  с концентрацией кислорода 80 мол.% (□).

[25,26]. В работе [27] теоретически рассмотрен вклад туннельного вращательного движения молекул в тепловое расширение.

### Заключение

В растворах дейтерометана в ориентационном стекле C<sub>60</sub> (концентрации CD<sub>4</sub> 20 и 50 мол.%) обнаружены фазовые переходы первого рода вблизи 5 К и отрицательный вклад в тепловое расширение одной из сосуществующих фаз. Свидетельствами фазового превращения служили гистерезис теплового расширения и пик температурной зависимости коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и характеристического времени термализации  $\tau_1$  раствора CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub>. Из временной зависимости коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  образца при циклическом изменении его температуры в двухфазной области определены характеристические времена фазового превращения  $\tau'$ .

Отрицательный вклад в тепловое расширение объясняется туннельной переориентацией части молекул C<sub>60</sub>, для которых барьер, препятствующий повороту молекул, значительно ниже соответствующего барьера в идеальной решетке. Определены характеристические времена  $\tau_2$  переориентации таких молекул.

Полученные результаты сопоставлены с результатами выполненных ранее аналогичных исследований раствора CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub>. Примесные молекулы CH<sub>4</sub> и CD<sub>4</sub> существенно отличаются моментами инерции и ядерными спинами, что приводит к значительному отличию энергетических спектров их вращательного движения. Если в твердой фазе барьеры, препятствующие повороту молекул CH<sub>4</sub> и CD<sub>4</sub>, достаточно низки и узки, молекулы метанов могут совершать туннельные повороты. При этом коэффициент теплового расширения твердой фазы уменьшается [24–26]. При прочих равных условиях вероятность туннелирования молекулы CH<sub>4</sub> выше.

Температуры фазового перехода  $T_{ph}$  и пиков характеристических времен термализации  $\tau_1$ , так же как и величины характеристических времен реориентации молекул фуллерита  $\tau_2$  для растворов CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub> и CD<sub>4</sub>-C<sub>60</sub>, в пределах погрешности эксперимента совпадают. Небольшие отличия наблюдаются в значениях характеристических времен фазовых превращений  $\tau'$  в этих системах при циклическом изменении температуры.

В то же время примеси CH<sub>4</sub> и CD<sub>4</sub> существенно снижают коэффициенты теплового расширения  $\alpha$  по сравнению со значениями  $\alpha$  чистого фуллерита. При этом эффект, в случае системы CH<sub>4</sub>-C<sub>60</sub>, значительно больше. Обнаруженная особенность приписывается вкладу туннельного вращения молекул CH<sub>4</sub> и CD<sub>4</sub>, локализованных в октаэдрических междоузлиях кристал-

лической решетки фуллерита C<sub>60</sub>, в тепловое расширение растворов. Слабые проявления изотопического эффекта в значениях  $T_{ph}$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , возможно, объясняются тем, что примеси лишь косвенно влияют на эти величины путем воздействия на молекулы C<sub>60</sub>. Относительно большой изотопический эффект в тепловом расширении можно объяснить прямым вкладом примесных молекул в тепловое расширение растворов.

Авторы выражают признательность Украинскому научно-техническому центру за финансовую поддержку настоящей работы (проект Uz-116) и благодарят профессора А.С. Бакая за плодотворную дискуссию.

1. B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **48**, 1 (1999).
2. B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 590 (2003).
3. T.L. Makarova, *Semicond.* **35**, 243 (2001).
4. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (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**, 5654 (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).
7. A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 618 (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).
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**, 470 (2008).
10. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005).
11. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1159 (2007).
12. I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, and K.A. Yagotintsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 119 (2007).
13. V.M. Loktev, J.N. Khalack, and Yu.G. Pogorelov, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 539 (2001).
14. J.M. Khalack and V.M. Loktev, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 577 (2003).
15. A.S. Bakai, *Fiz. Nizk. Temp.* **32**, 1143 (2006).
16. E.B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **3**, 276 (1935).
17. T. Yamamoto and Y. Kataoka, *Suppl. Prog. Theor. Phys.* **46**, 383 (1970).
18. T. Yamamoto, Y. Kataoka, and K. Okada, *J. Chem. Phys.* **66**, 2701 (1977).
19. B. Morosin, R.A. Assink, R.G. Dunn, T.M. Massis, J.E. Schirber, and G.H. Kwei, *Phys. Rev.* **B56**, 13611 (1997).

20. G.H. Kwei, F. Trouw, B. Morosin, and H.F. King, *J. Chem. Phys.* **113**, 320 (2000).
21. A.M. Aleksandrovskii, M.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, O.V. Dolbin, V.B. Esel'son, and V.P. Maletskiy, *Ukr. J. Phys.* **51**, 1150 (2006).
22. G.E. Gadd, S. Moricca, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, P.J. Evans, M. Blackford, D. Cassidy, C.J. Howard, P. Prasad, J.V. Hanna, A. Burchwood, and D. Levy, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1823 (1997).
23. A.N. Aleksandrovskii, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, A.V. Soldatov, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **23**, 1256 (1997).
24. A.I. Erenburg, Yu.A. Freiman, V.G. Manzhelii, V.A. Slusarev, and M.A. Strzhemechny, in: *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman (eds.), AIP Press, Woodbury, New York (1997).
25. A.N. Aleksandrovskii, V.G. Manzhelii, V.B. Esel'son, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **22**, 345 (1996).
26. A.N. Aleksandrovskii, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 715 (2003).
27. Ю.А. Фрейман, *ФНТ* **9**, 657 (1983).

Thermal expansion of deuterium methane solutions in fullerite C<sub>60</sub> at low temperatures. Isotopic effect

A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist

The thermal expansion of CD<sub>4</sub> solutions in an oriented glass C<sub>60</sub> with the molar CD<sub>4</sub> concentrations 20 and 50% has been investigated in the interval 2.5–23 K. At  $T = 4.5\text{--}5.5$  K the orientational CD<sub>4</sub>–C<sub>60</sub> glass undergoes a first-order phase transition, which is evident as a hysteresis of the linear thermal expansion coefficient  $\alpha$ , as well as maxima in the temperature dependences  $\alpha(T)$  and  $\tau_1(T)$ , where  $\tau_1$  is the characteristic time of thermalization of the samples. The characteristic times of C<sub>60</sub> molecule reorientation and the phase transformations in the solutions have been estimated. The results obtained are compared with the corresponding data taken on the CH<sub>4</sub>–C<sub>60</sub> solution. The conclusion can be drawn about a tunnel rotation of CH<sub>4</sub> and CD<sub>4</sub> molecules in the octahedral interstitial sites of the C<sub>60</sub> lattice.

PACS: **65.60.+a** Thermal properties of amorphous solids and glasses: heat capacity, thermal expansion, etc.;

74.70.Wz Fullerenes and related materials.

Keywords: fullerite, thermal expansion, methane, isotopic effect.