

Структура, параметры решетки и анизотропия теплового расширения фуллерита C_{70}

А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов,
М. А. Стржемечный, К. А. Яготинцев

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

Статья поступила в редакцию 8 августа 2001 г.

Проведены рентгеноструктурные исследования двух низкотемпературных фаз особо чистого поликристаллического фуллерита C_{70} в интервале температур 20–310 К. При комнатной температуре установлена ромбоэдрическая, а при $T < 276$ К — моноклинная структуры. Определен скачок объема при низкотемпературном фазовом переходе, который составил $\sim 8,5$ см³/моль или 1,7%. Изучены температурные зависимости решеточных параметров и коэффициентов линейного и объемного теплового расширения обеих фаз. Как для средней, так и для низкотемпературной модификации наблюдается существенная анизотропия тепловой деформации кристаллов вдоль отдельных кристаллографических направлений. Полученные результаты проанализированы с привлечением предшествующих структурных исследований. Показано, что в отсутствие вращений при низких температурах решетка неустойчива относительно моноклинных искажений, оценка которых по знаку и порядку величины соответствует наблюдениям.

Проведено рентгеноструктурні дослідження двох низькотемпературних фаз особливо чистого полікристалічного фулерита C_{70} в інтервалі температур 20–310 К. При кімнатній температурі встановлена ромбоєдрична, а при $T < 276$ К — моноклінна структури. Визначено стрибок об'єму при низькотемпературному фазовому переході, що склав $\sim 8,5$ см³/моль або 1,7%. Вивчено температурні залежності ґраткових параметрів і коефіцієнтів лінійного та об'ємного теплового розширення обох фаз. Як для середньої, так і для низькотемпературної модифікації спостерігається істотна анізотропія теплової деформації кристалів уздовж окремих кристаллографічних напрямків. Отримані результати проаналізовано із залученням попередніх структурних досліджень. Показано, що у відсутності обертань при низьких температурах ґратка є нестійкою відносно моноклінних спотворень, оцінка яких за знаком та порядком величини відповідає спостереженням.

PACS: 61.10.-i, 61.46.+w, 65.70.+y

Введение

Получение чистого фуллерита C_{70} долгое время было довольно трудной задачей. Наличие примеси, в основном компонентов растворителя или молекул C_{60} , существенно затрудняло исследования структуры, ориентационных фазовых переходов и физических свойств C_{70} . Только разработанные в последнее время сублимационные методики позволяют получать довольно чистые (более 99,9%) образцы твердого C_{70} .

Добавление к C_{60} десяти атомов углерода приводит к значительным качественным изменениям свойств молекул и образуемых ими конденсированных фаз. Молекулы теряют близкую к сферической икосаэдрическую симметрию Ih и приоб-

ретают форму эллипсоида вращения симметрии D_{5h} . В отличие от C_{60} , имеющего только один фазовый переход порядок–беспорядок при 260 К и две кубические фазы, в чистом фуллерите C_{70} наблюдаются два ориентационных перехода первого рода в области температур 280 и 340 К и три равновесные фазы [1]. Наличие в C_{70} двух фазовых переходов и более низкая симметрия двух низкотемпературных ориентационно упорядоченных фаз обусловлены, в основном, изменением характера и величины анизотропного межмолекулярного взаимодействия, определяемых пониженной по сравнению с C_{60} симметрией молекул.

Изучению фазовых переходов и структуры фаз фуллерита C_{70} уделялось большое внимание

и к настоящему времени выполнено значительное количество работ. Результаты предшествующих структурных исследований, проведенные на образцах различного состава, морфологии и метода приготовления, сильно отличаются друг от друга. Это заставило нас проанализировать достаточно большой объем структурных данных и прийти к разумной картине структурных превращений в фуллерите C_{70} . Большая часть имевшихся к началу наших исследований структурных данных критически систематизирована в табл. 1. Выводы нашего анализа помещены во введение.

Фазовые переходы в фуллерите C_{70} , особенно высокотемпературный, весьма чувствительны к наличию в кристаллах примесей, структурных дефектов и термических напряжений, которые существенно смещают их в область низких температур. Высокотемпературная фаза является ориентационно разупорядоченной и в зависимости от метода приготовления и чистоты исходного материала может иметь плотноупакованную кубическую ГЦК либо гексагональную ГПУ решетку. Практически равная вероятность получения той или другой структуры обусловлена хорошо известным малым различием энергии ГЦК и ГПУ решеток с типами укладки слоев молекул соответственно $abcabc$ и $abab$ [4,21–23]. По этой причине долгое время не удавалось однозначно разрешить вопрос, какая же из плотноупакованных структур высокотемпературной фазы является стабильной. Фишер и Хейни [1] отмечают, что ГЦК структура для очищенных, сухих и отожженных образцов при температурах выше 345 К является более стабильной и практически ни в одной из работ [1,2,4,10,11,26–28] не наблюдалось трансформации структуры с последовательностью укладки $abcabc$ плотноупакованных слоев в $abab$ упаковку. В то же время при высоких температурах преобразование ГПУ в ГЦК решетку происходит довольно легко. Эти экспериментальные результаты соответствуют выводам, следующим также из расчетов структуры C_{70} методом молекулярной динамики [29]. Однако есть и работы, из которых следуют противоположные выводы. Согласно последним данным [23], при испарении C_{70} при $T = 650$ К и конденсации на подложку при $T = 550$ К получены гексагональные ГПУ монокристаллы, а при испарении при $T = 450$ К и конденсации на подложку при $T = 300$ К растут преимущественно кубические кристаллы ГЦК симметрии. Монокристаллы гексагональной симметрии с соотношением параметров c/a , близким к идеальному (см. табл. 1), были также получены при комнатной температуре выращиванием из

раствора [24]. Последние факты можно рассматривать как еще одно подтверждение малости различия энергий этих двух плотноупакованных решеток. Вследствие этого формирование той или иной структуры при кристаллизации могут определяться незначительными методическими или иными экспериментальными нюансами. Как равновесная кубическая ГЦК, так и менее стабильная гексагональная ГПУ фазы имеют высокую плотность дефектов упаковки [1,4], которые оказывают заметное влияние на дифракционную картину, фазовые переходы и физические свойства фаз. Тот или иной тип структуры, полученной при кристаллизации C_{70} , определяет с понижением температуры два различных канала фазовых преобразований в кристаллах с трех- или двухслойной укладкой плотноупакованных слоев молекул.

При охлаждении равновесной ГЦК фазы до температур ниже 340 К происходит замораживание вращательного движения молекул вокруг коротких осей и ориентирование их длинных осей параллельно одной из пространственных диагоналей куба. Симметрия $Fm\bar{3}m$ высокотемпературной кубической решетки понижается до ромбоэдрической $R\bar{3}m$. Стабильность промежуточной ромбоэдрической фазы подтверждается экспериментами [8,30], в которых наблюдался переход ГЦК–ромбоэдрическая фаза под воздействием всестороннего давления. Ромбоэдрическая фаза появлялась также в результате облучения ГЦК кристаллов высокоэнергетичными тяжелыми ионами [13]. При нагреве таких образцов до 400 К происходил обратный переход ромбоэдрическая фаза–ГЦК.

Последующее понижение температуры до $T < 280$ К приводит к замораживанию вращения также вокруг длинных осей молекул. В результате наблюдается превращение ромбоэдрической в моноклинную фазу, пространственная группа симметрии которой еще не установлена. Во всех трех фазах сохраняется основной структурный мотив укладки $abcabc$ плотноупакованных слоев вдоль главных направлений кристаллов: вдоль одной из пространственных диагоналей $\langle 111 \rangle$ кубической ячейки, вдоль ромбоэдрической и моноклинной осей [11]. В средней ромбоэдрической и низкотемпературной моноклинной фазах ориентация длинных осей молекул одинакова — они перпендикулярны базисным плотноупакованным слоям. При повышенных давлениях от нормального до 17 ГПа [31] и комнатной температуре обнаружены еще два фазовых перехода при $P = (2,2 \pm 0,2)$ ГПа и $P = (5,52 \pm 0,5)$ ГПа, которые авторы связывают с дальнейшим изменением

Таблица 1

Работы по исследованию структурных характеристик кристаллических фаз фуллерита C_{70}

№ п/п	Метод. Характеристика образца	T , К	Тип решетки, симметрия	Параметры решетки, Å	Источник
1	Рентген, ТЭМ, синхротрон. Поликристалл, из раствора, чистота > 99 %	440	Кубическая ГЦК Гексагональная ГПУ	$a = 15,01$ $a = 10,62$, $c = 17,31$, $c/a = 1,630$	Vaughan et al. (1991) [2]
2	Рентген. Монокристалл, чистота не указана	293	Кубическая ГЦК	$a = 14,96$	Fleming et al. (1991) [3], Fisher and Heiney (1993) [1]
3	Рентген, ТЭМ. Монокристалл, рост из газовой фазы, 99,9 %	≥ 293 293 220 100	Кубическая ГЦК Гексагональная ГПУ-II $P6_3/mmc$ ГПУ-I $P6_3/mmc$ ГПУ (моноклинная) ГПУ (моноклинная)	$a = 14,96$ $a = 10,56$, $c = 17,18$, $c/a = 1,627$ $a = 10,11$, $c = 18,58$, $c/a = 1,838$ $a = 20,04$, $c = 18,53$ $a = 19,96$, $c = 18,51$	Verheijen et al. (1992) [4]
4	Электронная микроскопия, ТЭМ. Монокристалл из раствора, > 99%	293	Гексагональная ГПУ $P6_3/mmc$	$a = 10,1 \pm 0,5$, $c = 17,0 \pm 0,8$, $c/a = 1,683$	Dravid et al. (1992) [5]
5	Электроннография. Монокрист. пленка, < 1% C_{60}	300 104	Гексагональная ГПУ Гексагональная ГПУ	$a = 10,6 \pm 0,4$, $c = 17,2 \pm 0,6$, $c/a = 1,623$ $a_{104}/a_{300} = 0,96$	Tomita et al. (1992) [6]
6	Порошковая рентгенография. Других фуллеренов до сублимации менее 4%	вблизи T_m 295	Кубическая ГЦК Ромбоэдрическая	$a = 14,87$ $a_h = 9,93$, $c_h = 27,31$	Kawamura et al. (1992) [7]
7	Рентген. Поликристалл, 98,5 % (1,5% C_{60}), сублимация	293	Кубическая ГЦК Ромбоэдрическая	$a_1 = 14,943(1)$, $a_2 = 14,898(6)$ $a = 14,96(2)$, $\alpha = 85,7(1)^\circ$	Christides et al. (1993) [8]
8	Рентген. Поликристалл, субли- мация 723 К, осаждение 473 К Поликристалл из раствора	293 293	Кубическая ГЦК $Fm\bar{3}m$ Гексагональная ГПУ $P6_3/mmc$	$a = 14,89(1)$ $a = 10,53(1)$, $c = 17,24(1)$, $c/a = 1,637$	Valsakumar et al. (1993) [9]
9	Электроннография и электрон- ная микроскопия, рентген. Сублимация, > 99,9%	> 337 < 280	Кубическая ГЦК Гексагональная ГПУ-II ГПУ-I	$a = 14,60$ $a = 10,60$, $c = 17,30$, $c/a = 1,632$ $c/a = 1,82$	van Tendeloo et al. (1993) [10]

№ п/п	Метод. Характеристика образца	T, К	Тип решетки, симметрия	Параметры решетки, Å	Источник
10	Рентген. Поликристалл, сублимация, 99,9%	440 300 15	Кубическая ГЦК <i>Fm3m</i> Ромбоэдрическая <i>R3m</i> Моноклинная <i>C2, Cm, P2₁</i> или <i>Pm</i>	$a = 15,01$ $a_h = 10,128 \pm 0,0005,$ $c_h = 27,852 \pm 0,008$ $a = 9,9318 \pm 0,0007,$ $b = 10,0422 \pm 0,0012,$ $c = 27,774 \pm 0,003,$ $\gamma = 119,637^\circ \pm 0,003^\circ$	Vaughan et al. (1993) [11]
11	Рентген. Монокристалл Поликристалл, сублимация, чистота исходного материала > 99,5% C ₇₀	295	Кубическая ГЦК Кубическая ГЦК + гексагональная ГПУ	$a = 14,90(4)$ $a = 14,851(6)$	Meingast et al. (1993) [12]
12	Рентген. Поликристалл C ₇₀ Поликристалл C ₇₀ , облученный тяжелыми ионами высокой энергии	290 290	Кубическая ГЦК Кубическая ГЦК → ромбоэдрическая	$a = 15,08$ $a = 14,98, \alpha = 85,6^\circ$	Misof et al. (1993) [13]
13	Рентген. Поликристалл, сублимирован, 99,9 % C ₇₀ + 10% C ₆₀	293	Ромбоэдрическая Кубическая ГЦК + гексагональная ГПУ	$a = 10,958, \alpha = 55,04^\circ$ $a = 15,01$	Kawamura et al. (1994) [14]
14	Рентген. Поликристалл, сублимирован, C ₆₀ не обнаружено	356 381	Кубическая ГЦК Гексагональная ГПУ Кубическая ГЦК Гексагональная ГПУ	$a = 14,974$ $a = 10,614, c = 17,311,$ $c/a = 1,631$ $a = 14,980$ $a = 10,606, c = 17,266,$ $c/a = 1,628$	McGhie et al. (1994) [15]
15	Рентген. Поликристалл, чистота не указана	293	Гексагональная ГПУ-II Гексагональная ГПУ-I	$a = 10,8, c = 17,5,$ $c/a = 1,62$ $a = 10,1, c = 18,7,$ $c/a = 1,85$	Mitsuki et al. (1994) [16]
16	Рентген. Монокристалл	220	Орторомбическая <i>Pbmm</i>	$a = b = 20,033,$ $c = 18,53$	van Smaalen et al. (1994) [17]
17	Рентген. Поликристаллические пленки Сублимация, чистота не указана	< 280 (251) 290–350 373	Деформированная гекса- гональная ГПУ, аналог ромбоэдрической [4] Гексагональные ГПУ-I + ГПУ-II Кубическая ГЦК	$a = c = 19,6, b = 18,5$ $a = b = 10,48, c = 17,5$ $(c/a = 1,67)$ и $a = b = 10,77, c = 17,64$ $(c/a = 1,638)$ $a = 14,8$	Ramasesha et al. (1994) [18]

№ п/п	Метод. Характеристика образца	T, К	Тип решетки, симметрия	Параметры решетки, Å	Источник
18	Рентген. Поликристалл и монокристалл, исходная чистота $C_{70} > 99,5\%$	295	Деформированная гексагональная ГПУ-I	$a = 10,11(1)$, $c = 18,58(5)$, $c/a = 1,84$	Meingast et al. (1994) [19]
		383	Гексагональная ГПУ-II	$a = 10,54(6)$, $c = 17,07(7)$, $c/a = 1,62$	
19	Рентген. Поликристалл, из раствора, примесей < 1%	300	Гексагональная ГПУ	$a = 10,55(1)$, $c = 17,27(1)$, $c/a = 1,637$	Janaki et al. (1995) [20]
		77	Гексагональная ГПУ	$a = 10,45(1)$, $c = 17,21(1)$, $c/a = 1,647$	
	Порошок, приготовлен измельчением монокристаллов, 99,99%	300	Ромбоэдрическая	$a_h = 10,13(1)$, $c_h = 27,77(1)$	
		10	6% кубическая ГЦК Моноклиная	$a = 14,89(1)$ $a = 10,04$, $b = 9,90$, $c = 27,77$, $\gamma = 119,64^\circ$	
20	Рентген, синхротрон. Монокристалл, сублимирован, 99,99%	293	Гексагональная ГПУ	$a = 10,104(5)$, $c = 18,584(10)$, $c/a = 1,839$	Blanc et al. (1994, 1996) [21,22]
21	Рентген, СЭМ. Монокристалл, сублимация при 923 К, осаждение при 823 К	293	Деформированная ГПУ	$a = 10,10$, $c = 18,55$, $c/a = 1,837$	Komori et al. (1997) [23]
	Сублимация при 723 К, осаждение при 573 К	293	Кубическая ГЦК Ромбоэдрическая	$a = 10,55$ $a = 11,03$, $\alpha = 54,8^\circ$	
22	Рентген. Поликристалл, из раствора	300	Гексагональная ГПУ $P6_3/mmc$	$a = 10,593$, $c = 17,262$, $c/a = 1,629_5$	Ghosh et al. (1998) [24]
		100	Моноклиная $P2_1 / m$	$a = 10,99$, $b = 16,16$, $c = 9,85$, $\beta = 107,75^\circ$	
23	Сканирующая, трансмиссионная электронная микроскопия и электронная дифракция наночастиц, аэрозольный реакторный метод, чистота $C_{70} > 98\%$	300 100, 77	Морфология – гексагоной формы пластины, икосаэдрические и 10-угольные частицы; структура – кубическая ГЦК, ромбоэдрическая; множественное двойникование		Pauwels et al. (1999) [25]

ориентационного порядка в фуллерите C_{70} . В случае кристаллизации фуллерита в менее стабильную гексагональную ГПУ структуру при понижении температуры происходят также два фазовых превращения, обусловленных таким же последовательным вымораживанием степеней сво-

боды вращательного движения относительно малых и большой осей молекул. Однако все эти превращения осуществляются на базе структуры с двухслойной *abab* укладкой, и при высокотемпературном переходе около 337 К глобального изменения симметрии не происходит. Высокотемпе-

ратурная и средняя фазы в этом случае имеют гексагональные решетки. Фазовый переход сопровождается только резким изменением отношения параметров c/a от 1,63 до 1,82 [4] вследствие выстраивания молекул длинными осями вдоль оси c . При дальнейшем понижении температуры в области ~ 276 К происходит переход гексагональной в моноклинную фазу, в которой вращение вокруг длинных осей молекул заморожено. Во всех трех фазах сохраняется двухслойная упаковка, а в двух низкотемпературных — ориентация больших осей молекул.

В высокотемпературной области в исходных образцах часто наблюдается сосуществование кубической и гексагональной фаз. Это обстоятельство, а также склонность их к существенному переохлаждению определяют наличие при низких температурах наряду со стабильными рядами неравновесных состояний. В работе [4] обнаружены 5 фаз: ГЦК при высоких температурах; ромбоэдрическая и идеальная ГПУ-II с отношением параметров решетки $c/a = 1,63$; деформированная ГПУ-I с отношением $c/a = 1,82$ при комнатной температуре и моноклинная фаза при низких температурах. Аналогичные фазы наблюдались также в работе [10], и из расчетов [32] изменения энергии связи в кристаллах C_{70} в зависимости от расстояния между ближайшими соседними молекулами показана возможность их образования. По данным [24], в довольно широком температурном интервале 270–170 К наблюдается сосуществование моноклинной и идеальной гексагональной фаз. Переход к моноклинной структуре происходит непосредственно из идеальной ГПУ и в отсутствие деформированной промежуточной гексагональной фазы с отношением параметров $c/a = 1,82$. Предлагается ориентационная модель фазового перехода. Столь широкая область сосуществования двух фаз объясняется возникновением в образцах значительных отрицательных межфазных напряжений при зарождении и росте моноклинной фазы. В связи с последним отметим, что в фуллерите C_{60} интервал сосуществования двух кубических фаз при ориентационном переходе при 260 К значительно меньше [33,34] и не превышает нескольких градусов. В работах [6,16] фазовый переход ГЦК — ромбоэдрическая фаза наблюдался при 280 К при понижении и моноклинная ГЦК при 240 К при повышении температуры образцов. Отмечается [1] особенно высокая чувствительность фазовых переходов в C_{70} к скорости охлаждения и довольно слабая к скорости нагрева. Так, в калориметрических исследованиях при нагреве образцов переход ромбоэ-

дрическая фаза — ГЦК почти всегда происходил вблизи 340 К, в то же время при обратном проходе по температуре этот переход удавалось «заморозить» почти на 50 К.

Существенное расхождение данных разных работ о температурах фазовых переходов, количестве и структуре фаз, выполненных даже на образцах высокой чистоты, обусловлено, скорее всего, высокой чувствительностью структурных характеристик фуллерита C_{70} к технологической и термической предыстории образцов, величине скачков объема на фазовых переходах и характеру анизотропии теплового расширения фаз, определяемому их симметрией. Наглядное представление о влиянии технологии приготовления на морфологию кристаллитов, их кристалличность, тип структуры и структурное совершенство дают проведенные методом электронной дифракции и микроскопии исследования наночастиц C_{60} и C_{70} [25].

До последнего времени, к сожалению, отсутствовали подробные данные о температурных зависимостях параметров и объемов решетки равновесных фаз фуллерита C_{70} , на основе которых можно было бы сделать более конкретные количественные оценки и заключения. Имеются только данные о температурной эволюции отдельных элементов ячейки (величины пространственной диагонали куба вдоль $\langle 111 \rangle$, расстояния между ближайшими соседями в плоскости (110) , общего объема ячейки), полученные в рентгеновских исследованиях [8] в интервале температур 5–470 К. Недавно получены также температурные зависимости параметров решетки моноклинной и гексагональной фаз в интервале температур 5–300 К [24]. Однако из графически приведенных в этих работах данных не представляется возможным определить для дальнейшего анализа не только численные значения параметров решетки в отдельных температурных точках или величину скачка объема при фазовом переходе, но даже оценить характер теплового расширения вдоль различных кристаллографических направлений. Кроме того, что важнее, эти результаты относятся к метастабильным двухслойным структурам.

Тепловое расширение C_{70} исследовано в работе [12] на поли- и монокристаллах методом сканирующей дилатометрии высокого разрешения. Монокристаллические образцы имели ГЦК решетку, а поликристаллические прессовки содержали ГЦК и ГПУ фазы. Авторы не приводят данных о характере и величине анизотропии расширения при переходе кубических кристаллов в

ромбоэдрическую фазу. Характер анизотропии теплового расширения монокристаллов C_{70} исследован в работе [19], но образцы имели гексагональную ГПУ симметрию.

В настоящей работе приведены результаты рентгеновских исследований структуры, параметров решетки и коэффициентов теплового расширения двух равновесных низкотемпературных ромбоэдрической и моноклинной фаз фуллерита C_{70} в интервале температур 20–300 К. Определена величина скачка объема при низкотемпературном фазовом переходе и исследована анизотропия теплового расширения моноклинной и ромбоэдрической фаз. Проведен анализ полученных результатов с учетом имеющихся литературных данных.

Методика эксперимента

Исследованы поликристаллические образцы C_{70} , полученные методом сублимации в вакууме. Чистота образцов была не хуже 99,98%. Рентгенограммы от поликристаллических образцов фуллерита C_{70} получены в K_{α} -излучении медного анода с использованием дифрактометра ДРОН-3М, оснащенного гелиевым криостатом. В качестве примера на рис. 1 показана типичная дифрактограмма при температуре 20 К, где есть все физические основания ожидать ухудшения качества отражений. Съёмки дифрактограмм в области 20–300 К производились с шагом по температуре 5–10 К со стабилизацией температуры в каждой точке $\pm 0,05$ К во время записи дифрактограмм в течение $\sim 0,5$ ч. Исследуемые образцы представляли собой порошкообразный фуллерит C_{70} , посаженный тонким слоем (< 1 мм) с помощью вакуумной замазки («рамзаевки») на плоскую медную подложку камеры криостата, которая через тепловой ключ подсоединена к гелиевой емкости. Пленка «рамзаевки» удерживала порошкообразный образец на вертикальной подложке и обеспечи-

печивала надежный тепловой контакт. При охлаждении до самых низких температур пленка оставалась аморфной и не вносила каких-либо особенностей в получаемую от фуллерита дифракционную картину. С целью получения надежных данных о структуре и параметрах решетки в отдельных температурных точках низкотемпературной и средней фаз были получены дифрактограммы в широком интервале углов отражений 2Θ от 10 до 60–70°. Параметры решетки при этом рассчитывались и усреднялись методом наименьших квадратов по всему массиву экспериментальных отражений. Температурное изменение решеточных параметров в промежуточных между выбранными точками интервалах получено в результате анализа температурных зависимостей наиболее характерных и интенсивных для каждой из фаз отражений с последующей их привязкой к величинам, полученным в реперных точках. Погрешность определения решеточных параметров составляла $\pm 0,02\%$. Температурные зависимости параметров и объемов решетки позволили определить скачок объема при низкотемпературном фазовом переходе, а также рассчитать линейные и объемные коэффициенты теплового расширения низкотемпературных моноклинной и ромбоэдрической фаз фуллерита C_{70} . Коэффициенты линейного и объемного теплового расширения получены методом дифференцирования усредненных температурных зависимостей параметров и объемов решетки. Погрешность их определения изменялась с повышением температуры от 15–10% при $T < 100$ К до 5% в остальной области, где наблюдается относительно более существенное изменение анализируемых величин с температурой.

Результаты и их обсуждение

Проведенный анализ полученных дифрактограмм фуллерита C_{70} показал, что при комнатной температуре подавляющее большинство наблюдаемых рентгеновских отражений соответствует ромбоэдрической решетке с параметрами $a = 10,083 \text{ \AA}$, $c = 27,508 \text{ \AA}$ в гексагональных осях. Однако, кроме ромбоэдрической фазы, в образцах присутствовало небольшое (до 5%) количество кристаллитов гексагональной симметрии.

При температурах $T < 280$ К происходит понижение симметрии кристаллов. Практически все отражения удовлетворительно индексируются при выборе моноклинной ячейки с параметрами $a = 10,045 \text{ \AA}$, $b = 9,936 \text{ \AA}$, $c = 27,779 \text{ \AA}$, $\gamma = 119,63^\circ$. Как следует из сравнения дифрактограмм и параметров ромбоэдрической и моноклинной ячеек, фазовый переход несущественно деформирует ис-

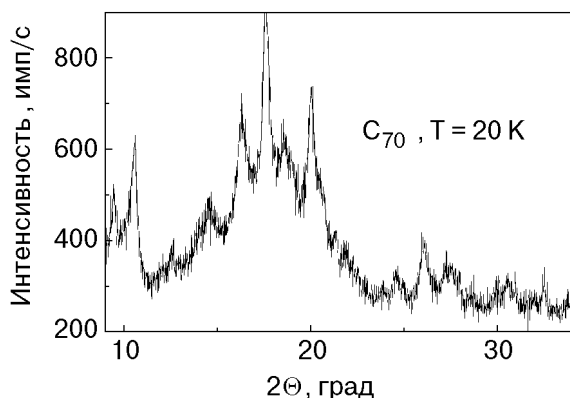


Рис. 1. Рентгенограмма C_{70} при $T = 20$ К.

ходную решетку и слабо изменяет дифракционную картину. Типичная дифрактограмма низкотемпературной фазы C₇₀ приведена на рис. 1. Несоответствие молекулярной (ось 5-го порядка) и решеточной (ось 6-го порядка) симметрий в базисной плоскости приводит в низкотемпературной фазе к незначительной моноклинной деформации решетки в базисной плоскости. В результате такого типа деформации параметры исходной ячейки *a* и *b* становятся неравными, а угол между ними слегка отклоняется от 120°. При этом, естественно, плотноупакованные слои теряют гексагональную симметрию. Подробнее этот вопрос обсуждается в Приложении. Аналогичное преобразование ромбоэдрической структуры в моноклинную происходит и в других молекулярных

кристаллах, в частности в твердом кислороде при низкотемпературном фазовом превращении [35].

Рентгеновские исследования фуллерита C₇₀ в интервале 20–310 К позволили получить температурные зависимости решеточных параметров, молярных объемов и плотностей двух низкотемпературных фаз. Из усредненных температурных зависимостей этих величин были определены линейные и объемные коэффициенты теплового расширения. Температурные зависимости решеточных параметров средней ромбоэдрической β и низкотемпературной моноклинной α фаз приведены на рис. 2 и 3 и в табл. 2. Полученные значения параметров при отдельных температурах в обеих фазах близки к ранее установленным в ряде работ [7,11,20] (см. также табл. 1).

Таблица 2

Параметры решетки *a*, *b*, *c*, γ, молярные объемы *V*, плотность ρ, коэффициенты линейного α_{*a*}, α_{*b*}, α_{*c*} и объемного β теплового расширения фуллерита C₇₀ при различных температурах

<i>T</i> , К	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	γ, град	<i>V</i> , см ³ /моль	ρ, г/см ³	α _{<i>a</i>}	α _{<i>b</i>}	α _{<i>c</i>}	β
	Å						10 ⁻⁶ , К ⁻¹			
α-фаза										
20	10,045	9,936	27,779	119,63	483,79	1,737 ₉	—	—	—	—
30	10,045	9,936	27,780	119,63	483,82	1,737 ₈	0,9	3,1	0,11	4,2
40	10,045	9,937	27,780	119,63	483,85	1,737 ₇	0,9	4,3	0,12	5,3
50	10,045	9,937	27,781	119,63	483,87	1,737 ₆	0,9	5,2	0,11	6,4
60	10,045	9,938	27,782	119,63	483,94	1,737 ₄	1,3	6,5	0,12	7,9
70	10,046	9,938	27,783	119,63	483,99	1,737 ₂	1,6	0,8	0,12	9,7
80	10,046	9,939	27,783	119,63	484,06	1,737 ₀	2,1	8,5	0,13	10,3
90	10,046	9,940	27,784	119,63	484,12	1,736 ₇	2,5	10,4	0,15	12,5
100	10,046	9,941	27,785	119,63	484,20	1,736 ₄	2,9	11,6	0,17	13,2
110	10,047	9,942	27,787	119,63	484,33	1,736 ₀	3,2	11,6	0,20	15,8
120	10,047	9,944	27,788	119,63	484,42	1,735 ₆	3,7	12,2	0,22	16,1
130	10,048	9,945	27,790	119,63	484,54	1,735 ₂	4,2	12,6	0,23	17,4
140	10,048	9,946	27,792	119,63	484,67	1,734 ₈	4,6	13,1	0,26	18,1
150	10,049	9,948	27,794	119,63	484,82	1,734 ₂	4,9	12,6	0,28	18,4
160	10,049	9,949	27,796	119,63	484,90	1,733 ₉	5,1	11,2	0,29	17,3
170	10,050	9,950	27,799	119,63	485,04	1,733 ₄	5,4	9,5	0,31	15,6
180	10,050	9,950	27,802	119,63	485,15	1,733 ₀	5,6	7,4	0,32	13,3
190	10,051	9,950	27,804	119,62	485,24	1,732 ₇	5,8	5,1	0,32	11,6
200	10,051	9,951	27,806	119,62	485,34	1,732 ₄	6,2	3,8	0,33	10,4
210	10,052	9,950	27,808	119,62	485,41	1,732 ₁	6,4	2,7	0,31	9,2
220	10,053	9,950	27,810	119,61	485,50	1,731 ₈	7,2	2,8	0,34	9,6
230	10,053	9,950	27,813	119,61	485,59	1,731 ₅	7,6	5,3	0,37	13,2

T, K	a	b	c	γ , град	V, см ³ /моль	ρ , г/см ³	α_a	α_b	α_c	β
	Å						10 ⁻⁶ , K ⁻¹			
240	10,054	9,951	27,816	119,60	485,73	1,731 ₀	8,1	12,6	0,36	23,6
245	10,055	9,952	27,817	119,59	485,83	1,730 ₆	8,4	36,2	0,38	44,8
250	10,055	9,954	27,819	119,59	486,03	1,729 ₉	8,6	48,2	0,37	67,2
255	10,055	9,956	27,820	119,59	486,19	1,729 ₃	9,4	92,5	0,41	105,3
260	10,056	9,966	27,822	119,59	486,74	1,727 ₄	9,2	155,6	0,41	164,5
265	10,056	9,974	27,823	119,58	487,16	1,725 ₉	9,4	180,5	0,42	190,8
270	10,057	9,982	27,825	119,58	487,65	1,724 ₁	9,7	260,7	0,41	270,3
274	10,057	9,994	27,826	119,58	488,38	1,721 ₆	10,5	305,7	0,43	315,5
β -фаза										
276	10,111	—	27,917	120	496,19	1,694 ₅	26,1	—	57,6	0,4
280	10,112	—	27,911	120	496,17	1,694 ₅	33,7	—	-67,8	1,3
285	10,114	—	27,900	120	496,18	1,694 ₄	44,9	—	-83,5	5,4
290	10,116	—	27,888	120	496,20	1,694 ₃	62,5	—	-107,2	17,3
295	10,120	—	27,870	120	496,26	1,694 ₂	84,5	—	-135,6	32,6
300	10,125	—	27,850	120	496,36	1,693 ₉	107,2	—	-160,8	50,5
305	10,131	—	27,855	120	496,51	1,693 ₄	125,3	—	-189,7	60,2

Для средней фазы фуллерита C₇₀ характерным оказалось существенно анизотропное температурное изменение решеточных параметров: с ростом температуры интенсивно увеличиваются межмолекулярные расстояния в плотноупакованных базисных плоскостях и не сильно, но заметно уменьшаются межплоскостные расстояния в перпендикулярном им направлении. Такое поведение соответствует положительным и отрицательным коэффициентам теплового расширения, представленным на рис. 4,а. Аналогичное поведение теплового расширения средней фазы было установлено ранее в дилатометрических исследованиях ГПУ монокристаллов [19] и в рентгеновской работе [24]. Сжатие ячейки вдоль ромбоэдрической

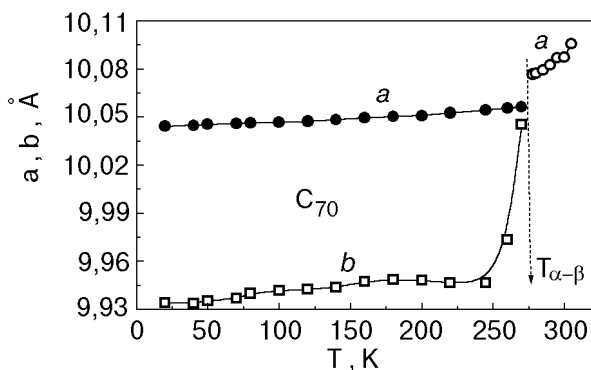


Рис. 2. Температурные зависимости параметров решетки a и b моноклинной и ромбоэдрической фаз фуллерита C₇₀.

оси с повышением температуры может быть следствием увеличения амплитуды либраций длинных осей молекул C₇₀ (или роста угла прецессии молекул относительно ромбоэдрической оси), в результате чего происходит их эффективная сфероидизация. Растворивание ориентационного движения подготавливает в итоге превращение упорядоченной R3m структуры средней фазы в ориентационно разупорядоченную кубическую решетку симметрии Fm3m с почти сферически разупорядоченными молекулами. В результате исследований ГПУ монокристаллов C₇₀ [19] уста-

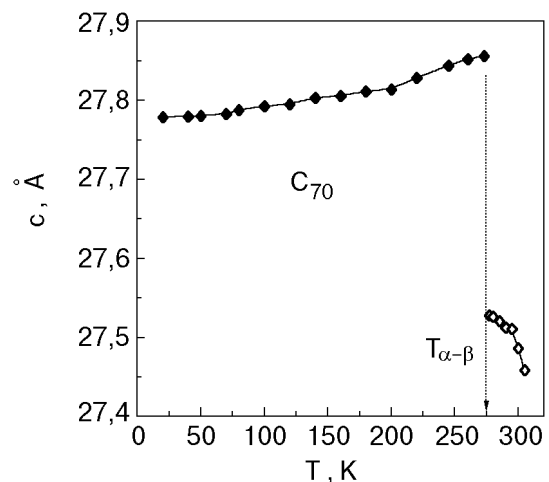


Рис. 3. Температурная зависимость параметра решетки c моноклинной и ромбоэдрической фаз фуллерита C₇₀.

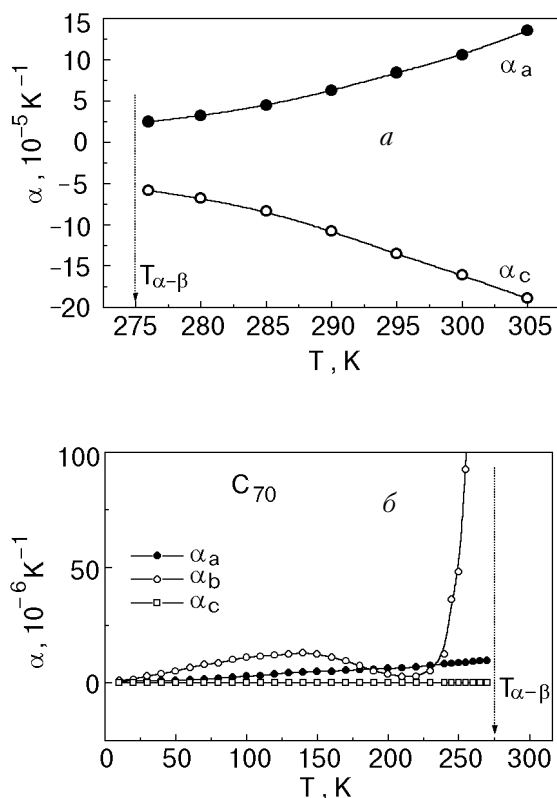


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов линейного теплового расширения ромбоэдрической (а) и моноклинной (б) фаз фуллерита C_{70} .

новлено, что переход в разупорядоченную фазу сопровождается, тем не менее, гигантским изменением длины кристаллов вдоль оси c . Относительное уменьшение длины достигает $\Delta L_c / L \approx 6\%$. Обратный переход при нагреве сопровождался полным восстановлением длины кристаллов. Примерно такого же порядка величины были получены в [4,11] при оценке параметра c в ГПУ или пространственной диагонали $\langle 111 \rangle$ в ГЦК кристаллах в результате выстраивания вдоль них длинных осей молекул. Деформации в базисной плоскости при высокотемпературном переходе заметно меньше, $\Delta L_a / L \approx 2,5\%$, и противоположны по знаку [19]. Гистерезис температуры перехода составлял более 50 К.

Для решеточных параметров низкотемпературной моноклинной фазы (рис. 2 и 3) также характерно существенное анизотропное их изменение с температурой, особенно в плотноупакованной базисной плоскости ab (рис. 4,б). Анизотропия расширения наиболее ярко проявляется с приближением к температуре фазового перехода (рис. 4,б). Для параметров a и c во всей области существования низкотемпературной фазы характерно положительное изменение с ростом температуры. В то же время в направлении оси b положительное

нарастание при низких температурах в области $T > 140$ К сменяется выходом на насыщение, за которым следует даже, возможно, незначительное сжатие решетки, а непосредственно вблизи фазового перехода происходит интенсивное ее расширение (рис. 4,б). Таким образом, в низкотемпературной фазе фуллерита C_{70} задолго до фазового превращения ослабляется ориентационное взаимодействие молекул в базисных плоскостях, что способствует растормаживанию вращательного движения вокруг собственных длинных осей и подготовке перехода в промежуточную ромбоэдрическую фазу.

Из сравнения ориентационной структуры и полученных в настоящей работе температурных зависимостей решеточных параметров двух фаз фуллерита C_{70} с имеющимися данными для кристаллов [35] напрашивается явная аналогия поведения исследуемого вещества и твердого кислорода в области низкотемпературного фазового перехода. На первый взгляд это должно вызывать удивление, поскольку физическая природа фазовых переходов в сравниваемых веществах существенно различна. В твердом кислороде низкотемпературное превращение обусловлено упорядочением магнитных моментов молекул и формированием на базе моноклинной решетки квазидвумерной антиферромагнитной фазы. В исследуемом же веществе оба фазовых перехода определяются только особенностями анизотропного межмолекулярного взаимодействия, приводящего к последовательному ряду различных типов ориентационного упорядочения молекул C_{70} . Однако наблюдаемое подобие ориентационных структур, а также температурных зависимостей структурных параметров и коэффициентов теплового расширения α - и β -фаз C_{70} и O_2 позволяет предположить, что характер анизотропии нецентрального межмолекулярного взаимодействия в обеих фазах рассматриваемых веществ качественно схож. У структурных характеристик фаз рассматриваемых здесь веществ O_2 и C_{70} прослеживается явный изоморфизм, что позволяет сделать более сильные предположения. А именно, с учетом устоявшихся для твердого кислорода данных [35–37] структуру α - C_{70} , по-видимому, можно рассматривать как существенно анизотропную и квазидвумерную, с сильным взаимодействием в базисных плоскостях и заметно более слабым межплоскостным взаимодействием. В средней фазе в довольно широком низкотемпературном интервале имеется аналогия с β - O_2 . Для подтверждения высказанных выше соображений необходимо проведение исследований других фи-

зических характеристик фуллерита C_{70} , особо чувствительных к анизотропии сил связи и структуры кристаллов.

Полученные данные о температурном изменении молярного объема и коэффициентов объемного теплового расширения низкотемпературной и средней фаз фуллерита C_{70} представлены на рис. 5 и 6. В соответствии с этими результатами обе фазы имеют во всем интервале их существования положительный коэффициент объемного расширения. Фазовый переход α - β сопровождается положительным скачком объема $8,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ или $1,7\%$, что удовлетворительно согласуется с приведенной в [19] величиной $(\Delta V/V)_{\alpha-\beta} = 1,4\%$. Общее изменение молярного объема в исследованном интервале температур 20 – 310 К составляет $2,6\%$. Из проведенного нами анализа данных работы [8] о температурной зависимости объема решетки (см. рис. 5) следует, что $\Delta V/V$ в этом же интервале температур составляет примерно $2,0\%$. При этом, однако, надо иметь в виду, что авторы [8] не обнаружили явного скачка объема при переходе в низкотемпературную моноклинную фазу, которая, как отмечается в статье, возникает при температурах ниже 200 К , а в интервале 200 – 340 К средняя ромбоэдрическая фаза сосуществует с переохлажденной высокотемпературной кубической ГЦК фазой. Как видно на рис. 5, различие молярных объемов C_{70} по данным двух работ (настоящей и [8]) при низких температурах практически равно изменению объема при фазовом переходе. Это может означать, что в [8] средняя фаза была переохлаждена до самых низких температур. Такая ситуация, наблюдавшаяся также в работах [4,6,20,25], определяется, в основном, уровнем напряжений, накачиваемых в образец вследствие значительного, существенно анизотропного, как указывалось выше, изменения структурных параметров кристал-

лов C_{70} при высокотемпературном β - γ -фазовом переходе и, возможно, наличием примесей. С другой стороны, на базе данных [8] о температурной зависимости расстояния между ближайшими молекулами в базисной плоскости и вдоль пространственной диагонали псевдоромбоэдрической ячейки в интервале 80 – 490 К нами была проведена оценка скачка объема при β - γ -переходе и получена, как это ни удивительно, меньшая, чем при низкотемпературном β - α -переходе, величина $(\Delta V/V)_{\beta-\gamma} \approx 0,5\%$. В этой связи необходимо отметить, что соотношение величин скачков объема на фазовых переходах качественно коррелирует с соответствующим отношением энтальпий фазовых переходов, следующих из калориметрических измерений [2,38,39]. Согласно [2], фазовые переходы, наблюдаемые при 276 и 337 К , имеют энтальпии перехода $3,5$ и $2,7 \text{ Дж/г}$, а по данным [38] ($T_c = 280$ и 337 К) — $3,2$ и $2,2 \text{ Дж/г}$ соответственно. Присутствие в исходном материале для выращивания кристаллов C_{70} даже небольшого количества примесей, по-видимому, изначально способствует формированию ГПУ фазы с отношением решеточных параметров c/a , близким к идеальной величине $1,63$. При последующем понижении температуры происходит ее переход в деформированную гексагональную фазу с отношением $c/a = 1,82$ – $1,84$, которая затем наблюдается до самых низких температур или переходит в двухслойную моноклинную фазу (см. табл. 1). Молекулы в такой деформированной гексагональной структуре, как и в ромбоэдрической фазе, упорядочены и ориентированы длинными осями вдоль гексагональной оси c .

В связи с наблюдавшимся в ряде работ глубоким переохлаждением частично упорядоченной средней фазы, в которой вращение молекул вокруг собственных длинных осей остается незамороженным, можно предположить, что в таких образцах формируется фаза ориентационного стекла. По-видимому, с этим обстоятельством связаны незначительные особенности на температурных зависимостях объема (см. рис. 5) и межмолекулярных расстояний ромбоэдрической ячейки в районе 150 К , которые наблюдали в [8].

О высокой степени разупорядочения переохлажденной фазы может свидетельствовать заметно более низкая плотность кристаллов β - C_{70} , чем в полностью упорядоченной моноклинной α -фазе. Так, рассчитанная по данным [8] плотность C_{70} при 100 К равна $1,686 \text{ г/см}^3$, что примерно на 2% меньше полученной нами величины $\rho = 1,736 \text{ г/см}^3$ (см. табл. 2) и, более того, на $1,3\%$ меньше плотности C_{60} [40] при этой температуре.

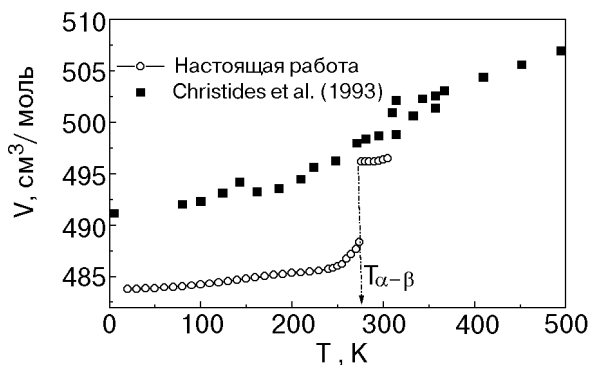


Рис. 5. Температурная зависимость молярного объема V фуллерита C_{70} в области низкотемпературной и средней фаз.

В то же время наши результаты по плотности хорошо согласуются с данными [1] и находятся в ожидаемом соотношении с плотностью более легкого фуллерита C_{60} — во всем исследованном температурном интервале плотность C_{70} систематически немного (в среднем примерно на 0,6%) выше плотности C_{60} .

Как уже упоминалось выше, коэффициенты теплового расширения фуллерита C_{70} были измерены ранее dilatометрическим методом на поли- и монокристаллических образцах [12,19]. Поскольку обе фазы имеют довольно низкую симметрию решеток, а хорошо ограненные монокристаллы достаточно больших размеров не были получены (максимальный размер кристаллитов 0,5–1 мм), то получить надежные данные с высокой точностью при использовании этого метода было весьма трудной задачей. Возможно, по этой причине наблюдалось заметное расхождение измеряемых величин как для монокристаллов в разных экспериментах, так и при сравнении данных для моно- и поликристаллических образцов. Мы провели сравнение полученной нами температурной зависимости коэффициентов объемного теплового расширения с результатами работы [12] для поликристаллических образцов (см. рис. 6). На этом же рисунке приведены данные о температурной зависимости объемного теплового расширения фуллерита C_{60} , полученные нами ранее при рентгенографических исследованиях поликристаллических образцов [40]. Видно отличие от dilatометрических измерений, в которых величины коэффициентов объемного теплового расширения β выше полученных нами как в низкотемпературной, так и в средней фазах. При этом максимум dilatометрического $\beta(T)$, соответствующий точке фазового превращения, значительно сдвинут относительно равновесного значения ~ 275 К к высоким температурам. Возможной причиной такого расхождения может быть недостаточная мелкокристалличность поликристаллических образцов, не позволившая провести достаточно надежное усреднение, снижающее влияние анизотропии расширения низкосимметричных кристаллитов на результаты dilatометрических измерений. Не исключено также влияние внутренних напряжений (в [12] измерения проведены на поликристаллических двухфазных (ГЦК + ГПУ) образцах, полученных прессовкой порошка при высоких давлениях), уменьшение которых с повышением температуры может приводить к появлению неагармонической компоненты увеличения объема образцов. Указанием на наличие в образцах [12] таких напряжений служит, по-видимому, упомя-

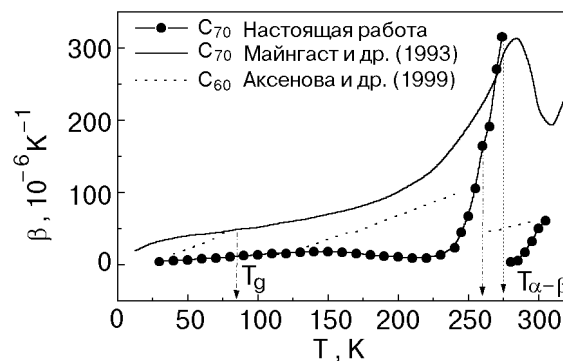


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов объемного теплового расширения низкотемпературной и средней фаз фуллерита C_{70} . Для сравнения показаны данные для C_{60} [40] (пунктир).

нутый выше сдвиг температуры перехода. Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения C_{70} при подходе к области фазового перехода, по сравнению с фуллеритом C_{60} , имеет более яркую особенность (см. рис. 6), характерную для структурных ориентационных фазовых переходов в чистых кристаллах [36,37].

Приложение

Рассмотрим анизотропную часть взаимодействия молекул C_{70} в гексагональной плоскости. В простейшем случае анизотропную часть взаимодействия двух молекул C_{70} с учетом симметрии 5-го порядка можно записать в виде «взаимодействия мягких шестерен»:

$$v_{an} = -u_5 \cos 5(\varphi_1 + \varphi_2). \quad (\text{П.1})$$

Здесь u_5 — амплитуда взаимодействия; углы поворота φ_i отсчитываются от межмолекулярной оси, за которую принята ось x . Если молекулярная ось повернута на угол Φ , то анизотропная энергия принимает вид

$$v_{an} = -u_5 \cos [5(\varphi_1 + \varphi_2) - 10\Phi]. \quad (\text{П.2})$$

Важным обстоятельством является выбор числа независимых углов Φ в элементарной ячейке. Расчеты, основанные на атом-атомных потенциалах (типа Ленард-Джонса) между атомами С из разных молекул C_{70} , в качестве результата минимизации энергии решетки давали либо моноклинную $P2_1/m$, либо орторомбическую $Pbnm$ [42] структуру с удвоением вдоль (в нашей установке) оси b . Эксперимент, однако, такого удвоения не дает.

Таким образом, если считать, что при низкотемпературном структурном переходе элементарная ячейка не удваивается, то из кристаллографических соображений углы φ всех молекул в кристалле должны быть одинаковыми. Это значит, что анизотропная часть взаимодействия, приходящаяся на молекулу, имеет вид

$$V_{\text{an}} = -\frac{u_5}{2} \sum_n \cos(10\varphi - 10\tilde{\Phi}_n), \quad (\text{П.3})$$

где суммирование ведется по шести ближайшим соседям в гексагональной плоскости. В случае, когда структура в базисной плоскости имеет строго гексагональную симметрию, $\tilde{\Phi}_n = \pi n/3$ ($n = 0, \dots, 5$). Если допустить, что в структуре имеется моноклинное искажение, описываемое дополнительным малым смещением по углу ξ (см. рис. 7), тогда новые угловые позиции Φ_n в сумме (П.3) примут следующие значения: $\Phi_0 = 0$; $\Phi - 3 = \pi$; $\Phi_n = \tilde{\Phi}_n + \xi$ ($n = 1, 2, 4, 5$). Окончательно для анизотропной части получаем

$$V_{\text{an}} = 4u_5 \sin 5\xi \sin(10\varphi - 5\xi). \quad (\text{П.4})$$

Из этого выражения, в частности, следует, что в рамках идеальной гексагональной симметрии в плоскости ($\xi = 0$) анизотропное взаимодействие равно нулю независимо от (одинакового) угла поворота молекул. Такое безразличное положение равновесия с нулевой суммарной энергией свидетельствует о том, что происходит существенная фрустрация, поскольку минимальная сумма отдельных межмолекулярных взаимодействий равна $-6u_5$. Во-вторых, отрицательные ξ должны вызвать понижение энергии, ограничиваемое другой энергией, которую в общем виде можно записать (в расчете на одну молекулу)

$$V_{\text{el}} = \frac{1}{2} G\xi^2, \quad (\text{П.5})$$

где G — коэффициент специфической жесткости, который может быть выражен через элементы тензора c_{ij} и по порядку величины близок к сдвиговому модулю.

Беря сумму выражений (П.4) и (П.5) в качестве результирующей энергии, легко найти, что условия равновесия $\partial V/\partial \xi = 0$; $\partial V/\partial \varphi = 0$ дают следующие уравнения для ξ и φ :

$$\sin 5\xi \cos(10\varphi - 5\xi) = 0; \quad (\text{П.6})$$

$$20u_5 \cos 5\xi + G\xi = 0. \quad (\text{П.7})$$

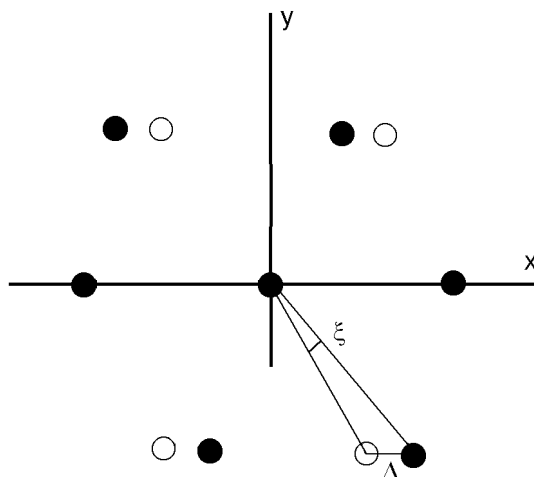


Рис. 7. Гексагональная плоскость ромбоэдрической или кубической фазы, деформированная моноклинным угловым искажением ξ (Δ — соответствующее трансляционное смещение): ● — молекулы в моноклинной фазе, ○ — в ромбоэдрической.

Искомое решение, дающее понижение энергии, удовлетворяется приближенно ($5\xi \leq 1$) при следующих значениях параметров:

$$\xi \approx -\frac{20u_5}{G}; \quad \varphi = \frac{\pi}{20} + \frac{\xi}{2}. \quad (\text{П.8})$$

Оценим величину моноклинных искажений. Рассмотрим гексагональную плоскость, перпендикулярную моноклинной оси (см. рис. 7). Ненулевые компоненты тензора деформации при моноклинном искажении легко выражаются через величины сдвига Δ молекулярных рядов вдоль оси x :

$$\frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{2\Delta}{a\sqrt{3}}, \quad (\text{П.9})$$

где a — расстояние до ближайшего соседа (для углового смещения $\xi = \sqrt{3}\Delta/2a$). К сожалению, упругие константы для ромбоэдрической и моноклинной фаз отсутствуют; нам также не известны оценки вращательного барьера u_5 . Имеются расчеты [43] для высокотемпературной ($T = 400$ К) кубической фазы. Судя по величинам макроскопических модулей, этот расчет дает завышенные оценки. Так, для C_{60} при комнатной температуре превышение составляет 17% [44], а для C_{70} при комнатной температуре — 68% [45]. Если считать, что энергетика в базисной плоскости в ромбоэдрической и кубической фазах не сильно отличается, то коэффициент жесткости в (П.5) после несложных преобразований можно выразить через c_{ik} для кубической фазы:

$$G = \frac{16}{27} \left[\frac{7}{9} c_{11} + 2c_{12} + \frac{2}{3} c_{44} \right]. \quad (\text{П.10})$$

Если для u_5 взять аналогичную величину u_6 для C₆₀: $u_5 = 0,33$ мЭВ, то для угловой сдвижки получим $\xi = \gamma - 120^\circ = -0,305^\circ$, что совпадает по знаку и порядку величины с экспериментальным значением $0,36-0,37^\circ$ (см. табл. 1). Ввиду грубости сделанных допущений и оценок такое согласие можно считать удовлетворительным. Подчеркнем, что полученные здесь выводы не основаны на конкретном виде молекулярного взаимодействия и базируются на наблюдаемых макроскопических характеристиках.

1. J. E. Fischer and P. H. Heiney, *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, 1725 (1993).
2. G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, D. A. Ricketts-Foot, A. R. McGhie, Y.-W. Hui, A. L. Smith, D. E. Cox, W. J. Romanov, B. N. Allen, N. Coustel, J. P. McCauley, and A. B. Smith III, Jr., *Science* **254**, 1350 (1991).
3. R. M. Fleming, A. R. Kortan, B. Hessen, T. Siegrist, F. A. Thiel, P. Marsh, R. C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, M. L. Kaplan, and A. M. Mujsce, *Phys. Rev.* **B44**, 888 (1991).
4. M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Bennema, J. L. de Boer, S. van Smaalen, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, S. Muto, and J. van Landuyt, *Chem. Phys.* **166**, 287 (1992).
5. V. P. Dravid, X. Lin, H. Zhang, Sh. Liu, and M. M. Kappes, *J. Mater. Res.* **7**, 2440 (1992).
6. M. Tomita, T. Hayashi, P. Gaskell, T. Marurio, and T. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1171 (1992).
7. H. Kawamura, M. Kobayashi, and Y. Akahama, *Solid State Commun.* **83**, 563 (1992).
8. C. Christides, I. M. Thomas, T. J. S. Dennis, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **22**, 611 (1993).
9. M. C. Valsakumar, N. Subramanian, M. Yosuf, P. Ch. Sahu, Y. Hariharan, A. Bharathi, V. S. Sastry, J. Janaki, G. V. N. Rao, T. S. Radhakrishnan, and C. S. Sundar, *Phys. Rev.* **B48**, 9080 (1993).
10. G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J. L. de Boer, S. van Smaalen, M. A. Verheijen, H. Meekes, and G. Meijer, *Europhys. Lett.* **21**, 329 (1993).
11. G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, D. E. Cox, J. E. Fischer, A. R. McGhie, A. L. Smith, R. M. Stogrin, M. A. Cichy, and A. B. Smith III, Jr., *Chem. Phys.* **178**, 599 (1993).
12. C. Meingast, F. Gugenberger, M. Haluska, H. Kuzmany, and G. Roth, *Appl. Phys.* **A56**, 227 (1993).
13. K. Misof, P. Fratzi, and G. Vogl, *Europhys. Lett.* **21**, 586 (1993).
14. H. Kawamura, Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Shinohara, and Y. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2445 (1994).
15. A. R. McGhie, J. F. Fisher, P. A. Heiney, P. W. Stephens, R. L. Cappelletti, D. A. Neumann, W. H. Mueller, H. Mohn, and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev.* **B49**, 12614 (1994).
16. T. Mitsuki, Y. Ono, H. Horiushi, J. Li, N. Kino, K. Kishio, and K. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6281 (1994).
17. S. van Smaalen, V. Petricek, J. L. de Boer, M. Dusek, M. A. Verheijen, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 323 (1994).
18. S. K. Ramasesha, A. K. Singh, R. Seshadri, A. K. Sood, and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 203 (1994).
19. C. Meingast, F. Gugenberger, G. Roth, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Z. Phys.* **B95**, 67 (1994).
20. J. Janaki, G. V. N. Rao, V. S. Sastry, H. Hariharan, T. S. Radhakrishnan, C. S. Sundar, A. Bharati, M. C. Valsakumar, and N. Subramanian, *Solid State Commun.* **94**, 37 (1995).
21. E. Blanc, H.-B. Burgi, R. Restori, D. Schwarzenbach, P. Stellberg, and P. Venugopalan, *Europhys. Lett.* **27**, 359 (1994).
22. E. Blanc, H.-B. Burgi, R. Restori, D. Schwarzenbach, and Ph. Oshsenbein, *Europhys. Lett.* **33**, 205 (1996).
23. R. Komori, T. Nagaosa, T. Hatae, and Y. Miyamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5600 (1997).
24. G. Ghosh, V. S. Sastry, C. S. Sundar, and T. S. Radhakrishnan, *Solid State Commun.* **105**, 247 (1998).
25. B. Pauwels, D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, J. Joutsensaari, and E. I. Kauppinen, *Cryst. Growth* **200**, 126 (1999).
26. G. B. M. Vaughan, P. A. Heiney, D. E. Cox, A. R. McGhie, D. R. Jones, R. M. Stogrin, M. A. Cichy, and A. B. Smith III, Jr., *Chem. Phys.* **168**, 185 (1992).
27. S. Muto, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Philos. Mag.* **67**, 443 (1993).
28. M. A. Green, M. Kurmoo, P. Day, and K. Kikkuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20**, 1676 (1992).
29. M. Sprik, A. Cheng, and M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1660 (1992).
30. H. Kawamura, M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Shinohara, H. Sato, and Y. Saito, *Solid State Commun.* **83**, 563 (1992).
31. А. А. Максимов, К. П. Мелетов, Ю. А. Осипьян, И. И. Тартаковский, Ю. В. Артемов, М. А. Нудельман, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 801 (1993).
32. D.-H. Oh and Y. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4230 (1995).
33. С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, Н. А. Аксенова, *ФНТ* **23**, 338 (1997).
34. P. Wochner, X. Xiong, P. C. Chow, and S. C. Moss, *Phys. Rev.* **B55**, 5678 (1997).
35. I. N. Krupskii, A. I. Prokhvatilov, Yu. A. Freiman, and A. I. Erenburg, *ФНТ* **5**, 271 (1979).
36. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. V. Gavrillko, and A. P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House Inc., New York (1998).
37. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
38. E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, J.-P. Issi, C. Fabre, and A. Rassat, *Phys. Rev.* **B47**, 1705 (1993).
39. J. Sworakowski, K. Palewska, and M. Bertault, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 197 (1993).
40. Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **25**, 964 (1999).
41. B. J. Nelissen, P. H. M. van Loosdrecht, M. A. Verheijen, A. van der Avoird, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 343 (1993).
42. D. F. Agterberg, W. Que, and M. B. Walker, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 207 (1993).
43. W. Sekkal, H. Aourag, and M. Certier, *Comput. Mater. Sci.* **9**, 295 (1998).

44. Н. П. Кобелев, Р. К. Николаев, Я. М. Сойфер, С. С. Хасанов, *ФТТ* **40**, 173 (1998).
45. A. Lundin, A. Soldatov, and B. Sundqvist, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **359**, 555 (1995).

Structure, lattice parameters, and thermal expansion anisotropy of fullerite C₇₀

**A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov,
M. A. Strzhemechny, and K. A. Yagotintsev**

X-ray studies of two low-temperature phases of high-purity polycrystalline fullerite C₇₀ were carried out over the temperature range 20–310 K. The struc-

tures are found to be rhombohedral at room temperature and monoclinic at $T < 276$ K. The volume jump at the low-temperature phase transition is determined to be ~ 8.5 cm³/mol or 1.7%. The lattice parameters and the linear and volume thermal expansion coefficients as a function of temperature are studied for both phases. A substantial anisotropy of the thermal deformation along particular crystallographic directions is observed both in the middle and low-temperature modifications. The results are analyzed with account of the previous structure investigations. It is shown that in the absence of rotations at low temperatures, the lattice is unstable with respect to monoclinic distortions, the estimates of which as to their sign and order of magnitude is consistent with the observations.