

## О смене знака коэффициента линейного расширения фуллерита $C_{60}$ в гелиевой области температур

В. М. Локтев

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины,  
Украина, 252143, г. Киев, ул. Метрологическая, 14,б  
E-mail: loktev@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 2 февраля 1999 г., после переработки 15 марта 1999 г.

Сделана попытка интерпретации эффекта низкотемпературного отрицательного теплового расширения твердого  $C_{60}$ , основанная на предположении о замораживании всех (термически активированных) вращательных движения и формировании межмолекулярного анизотропного потенциала, обеспечивающего либрационные колебания молекул фуллерена в смещенном (относительно минимума изотропного потенциала) положении равновесия.

Зроблено спробу інтерпретації ефекту низькотемпературного від'ємного розширення твердого  $C_{60}$ , яку засновано на припущенні про заморожування всіх (термічно активованих) обертальних рухів і формування міжмолекулярного анизотропного потенціала, що забезпечує лібраційні коливання молекул фулерену в зміщеному (відносно мінімуму ізотропного потенціала) положенні рівноваги.

PACS: 74.70.Wz

1. При измерении теплового расширения твердого  $C_{60}$  в низкотемпературной ( $T \lesssim 10$  К) области авторы работы [1] обнаружили достаточно неожиданную особенность — изменение знака коэффициента линейного объемного расширения  $\alpha_C(T)$ , который при  $T \approx 3,4$  К становится отрицательным для этого криокристалла. Другими словами, сжатие (или, что то же самое, уменьшение пространственных размеров) образца фуллерита  $C_{60}$ , представляющего собой в экспериментах [1] спрессованную из порошка таблетку\*, сменяется по мере дальнейшего (ниже 3,4 К) снижения  $T$  расширением (их увеличением). Такой эффект носит название отрицательного теплового расширения (ОТР), а его причина для фуллерита авторами [1] была связана с предположением о существовании в гелиевой температурной области низкоэнергетического спектра молекул  $C_{60}$ , обусловленного их квантовым (т.е. подбарьерным) вращательным туннелированием

между различными ориентационными положениями в твердой фазе.

Необходимо заметить, что, встречаясь относительно редко, ОТР не относится к уникальным явлениям. В частности, ранее оно наблюдалось (см. литературу в [1]) в ряде криокристаллов (молекулярных либо атомарных, но с добавлением простых молекул). Примеры других, некриокристаллических, соединений (среди них и такие простые, как RbI [2]), проявляющих ОТР в той или иной мере и в различных температурных областях, приведены в монографии [3]. Но даже с учетом этого нельзя не признать удивительным ОТР, открытое более 30-ти лет назад в  $ZrW_2O_8$  [4]. Оказалось, что температурная область ОТР в этом существенно ионном кубическом соединении охватывает весь диапазон существования соединения в твердом состоянии, т.е. при всех  $T < T_{\text{melt}} = 1050$  К [5], а само ОТР изотропно. Естественно, и коэффициент Грюнайзена кристалла  $ZrW_2O_8$

\* В самое последнее время тот же эффект был подтвержден измерениями теплового расширения монокристаллических образцов  $C_{60}$  (частное сообщение В. Г. Манжеля).

всюду отрицателен, причем его величина растет по модулю и при  $T \lesssim 50$  К составляет  $\approx -5$  [6].

Согласно современным теоретическим представлениям (см., например, [7,8]), причиной ОТР в  $ZrW_2O_8$  и подобных ему кристаллах (например,  $ZrVO_4$ ) служит преобладающий по величине вклад в  $\alpha(T)$  либрационных (отвечающих поворотам жестко связанных между собой групп ионов) ветвей решеточных колебаний по сравнению с конкурирующим вкладом трансляционных колебаний. К жестким структурным элементам в решетке  $ZrW_2O_8$  относятся октаэдры  $ZrO_6$  и тетраэдры  $WO_4$ , которые можно рассматривать как недеформируемые «молекулы». Такое разбиение условно, а его особенностью является наличие общих для соседних «молекул» ионов кислорода. И несмотря на то что последние делают простую картину с трансляциями и либрациями\* не вполне точной, она в то же время весьма наглядна. Действительно, нетрудно проверить, что решетка, построенная из жестких структурных элементов с общими ионами (играющими роль шарниров), неизбежно сжимается при любых поворотах какой-либо (или всех) из таких выделенных в «молекулы» групп. Тем самым среднее квадратичное угловое отклонение  $\langle \theta^2 \rangle$ , возрастающее с ростом температуры, приведет к отрицательному вкладу в коэффициент теплового расширения кристалла, поскольку изменение его объема  $\Delta V \sim -\langle \theta^2 \rangle$ . Более детальное и последовательное рассмотрение, опирающееся на концепцию определенных таким образом трансляционных и либрационных мод, позволяет с помощью температурных зависимостей плотностей соответствующих состояний не только качественно, но и удовлетворительно количественно описывать эффект ОТР в ионных кристаллах.

**2.** Приближенный «трансляционно-либрационный» подход важен не столько с количественной, сколько, в первую очередь, с качественной точки зрения. Во-первых, из него (благодаря наличию тех же общих ионов для ближайших «молекул») следует отсутствие

принципиальной необходимости вращательных (в том числе туннельных) движений для возникновения ОТР, поскольку в решетке типа  $ZrW_2O_8$  они невозможны, хотя, несомненно, имеют место (во всяком случае при высоких температурах) в молекулярных (крио)кристаллах, где молекулы, будучи истинными жесткими единицами, структурно полностью независимы одна от другой. Во-вторых, к эффекту ОТР может (и должна) приводить именно конкуренция двух видов колебаний — трансляционных и либрационных. Оба они всегда присутствуют в известных примерах крио кристаллов, обнаруживающих ОТР. Поэтому, возможно, не лишено оснований предположение о причине ОТР в фуллерите  $C_{60}$ , отличное от высказанного в работе [1] и состоящее в том, что вклады в коэффициент  $\alpha_{C_{60}}(T)$  этих колебаний имеют противоположные знаки: положительный, или обеспечивающий  $\alpha_{C_{60}}(T) > 0$ , от трансляций и отрицательный, или могущий привести к  $\alpha_{C_{60}}(T) < 0$ , от либраций.

В связи с этим обратим внимание на возможную специфическую особенность фуллерита  $C_{60}$ , молекулы которого могут сначала свободно, а затем заторможенно вращаться вплоть до достаточно низких температур. Не исключено, что вследствие максимально высокой (икосаэдрической) точечной симметрии молекулы фуллерена полный спектр ее твердой фазы окончательно формируется лишь в гелиевой (либо близкой к ней) области температур.

Структуры различных модификаций фуллерена хорошо известны (см. обзор [9]). В межмолекулярном взаимодействии как функции взаимной ориентации молекул четко выделены так называемые пентагонные и гексагонные конфигурации [10] (см. также [11]), разделенные сравнительно высоким (около 0,3 эВ) барьером. Его столь большая величина определяется, скорее всего, тем, что названные конфигурации неэквивалентны. А поскольку они

\* Не говоря уже о том, что в ионных кристаллах, подобных  $ZrW_2O_8$ , трудно выделить истинные либрационные моды, являющиеся, по сути, ни чем иным, как низкочастотными вырожденными оптическими колебаниями.

\*\* К сожалению, в имеющихся работах (например, [12]) приводятся лишь барьеры для так называемого согласованного (одновременного) поворота всех молекул либо поворотов отдельных молекул в поле других (в обоих случаях — относительно кристаллических осей), что дает возможность установить наиболее энергетически выгодные взаимные ориентации ближайших молекул. При этом не менее интересными были бы расчеты барьеров для поворотов молекул фуллерена  $C_{60}$  вокруг своих осей симметрии между эквивалентными положениями в рамках заданной (в частности, энергетически выгодной) конфигурации окружения. Именно о таких барьерах идет речь.

могут быть реализованы большим количеством способов, каждый из этих двух основных минимумов в действительности многократно вырожден.

Можно полагать, что барьеры между тождественными положениями каждой из взаимодействующих молекул существенно меньше<sup>\*\*</sup>; более того, вполне вероятно, что по мере уменьшения  $T$  сначала вымерзают повороты (вернее, случайные блуждания) молекул относительно осей  $C_2$  (т.е. на угол  $180^\circ$ ), затем — относительно осей  $C_3$  (на  $120^\circ$ ) и, наконец, только при самых низких температурах — вокруг осей  $C_5$  (на  $72^\circ$ ). Уместно заметить, что если бы фуллерен имел лишь оси  $C_2$  и  $C_3$ , то фуллерит существовал бы как система с дальним ориентационным порядком. Присутствие же осей  $C_5$  делает это принципиально невозможным, и считается (см. [6]), что при  $T \lesssim 90$  К фуллерит представляет собой ориентационное стекло. При этом, пока термостимулированная вращательная диффузия (по крайней мере вокруг осей  $C_5$ ) не прекратится, говорить об окончательном формировании либрационного спектра фуллерита не имеет смысла, поскольку в этих условиях не проявляет себя многокомпонентный тензор  $\mathbf{F}$  (мультипольный параметр порядка), корреляторы различных компонент которого в конечном итоге задают нецентральную часть межмолекулярного парного потенциала, а, по сути, — ее «размах». При этом, разумеется, различные компоненты  $\mathbf{F}$  могут замерзать при разных  $T$ .

На феноменологическом уровне этот потенциал может быть представлен суммой

$$V(R) = V_{\text{is}}(R) + V_{\text{anis}}(R) \langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle, \quad (1)$$

где  $V_{\text{is}}(R)$  и  $V_{\text{anis}}(R)$  — изотропная и анизотропная части взаимодействия двух молекул  $C_{60}$  в кристалле. Как показывают расчеты (см. гл. 12 в книге [14]), эти составляющие для молекул типа  $N_2$  имеют сходную структуру (отталкивание на малых и притяжение на больших расстояниях), однако величина  $R_{\text{anis}}$ , отвечающая минимуму  $V_{\text{anis}}(R)$ , соответствует более далекому равновесным положениям

молекул, чем  $R_{\text{is}}$ , которая определяется из минимума  $V_{\text{is}}(R)$ . Если подобное поведение сохраняется и для межмолекулярного потенциала (1), то это, в свою очередь, свидетельствует, что минимум  $V_{\text{is}}(R)$  приходится на отталкивательную ветвь анизотропной части  $V_{\text{anis}}(R)$ , «включающейся» лишь по мере появления и роста  $\langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle$ .

Предполагая, что эти (входящие в (1)) слагаемые имеют простейший вид

$$V_{\text{is}}(R) = \frac{1}{2} k_{\text{is}} R^2 - \frac{1}{3} \kappa_{\text{is}} R^3, \quad R_{\text{is}} = 0; \quad (2)$$

$$V_{\text{anis}}(R) = \frac{1}{2} k_{\text{anis}} (R - R_{\text{anis}})^2,$$

где  $k_{\text{is}}$ ,  $k_{\text{anis}}$  и  $\kappa_{\text{is}}$  — константы упругости и ангармонизма (мы опускаем ангармонизм  $V_{\text{anis}}(R)$ , поскольку  $|V_{\text{is}}(R)| > |V_{\text{anis}}(R)|$  [14]), находим, что равновесное межмолекулярное расстояние для  $V(R)$  с учетом (2) определяется выражением

$$R_{\text{min}}(T) = \frac{\kappa_{\text{is}} \overline{R^2} + k_{\text{anis}} R_{\text{anis}} \langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle}{k_{\text{is}}}, \quad (3)$$

в котором  $\overline{R^2}$  — среднеквадратичная амплитуда трансляционных колебаний, определяющих обычное (положительное) тепловое расширение. Из (3) видно, что при  $\langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle \neq 0$  величина  $R_{\text{min}}(T)$  несколько увеличивается, поскольку  $R_{\text{anis}} > 0$ . Коэффициент расширения  $\alpha_{C_{60}}(T) = dR_{\text{min}}/dT$  при этом имеет вид

$$\alpha_{C_{60}}(T) = \alpha_{C_{60}}^{(\text{is})}(T) + \alpha_{C_{60}}^{(\text{anis})}(T);$$

$$\alpha_{C_{60}}^{(\text{anis})}(T) = -\frac{k_{\text{anis}}}{k_{\text{is}}} R_{\text{anis}} \frac{d\langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle}{dT},$$

а его знак при данной температуре определяется знаком бодьшего из слагаемых, поскольку, как всегда,  $d\langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle/dT < 0$ .

Предложенный механизм в известной мере совпадает с рассмотренным в работах [7,8] для  $ZrW_2O_8$ , когда ориентационное упорядочение структурных элементов относительно друг друга приводит к увеличению расстояния между ними. В некотором роде это напоминает упорядочение

\* Напомним, что (ориентационно) разупорядоченную среду (стекло) необходимо характеризовать не обычным параметром порядка (т.е.  $\langle \mathbf{F} \rangle$ ), а лишь корреляционной функцией либо параметром порядка Эдвардса — Андерсона  $\langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle$ , где предполагается дополнительное усреднение по конфигурациям. Важно, что если в упорядоченных средах, для которых  $\langle \mathbf{F} \rangle \neq 0$ ,  $d\langle \mathbf{F} \rangle/dT \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ , то в стеклах производная  $d\langle \langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle \rangle/dT$  остается конечной во всем диапазоне замороженного состояния [13].

водородных связей в воде, которое происходит несколько выше точки ее замерзания и также сопровождается увеличением межмолекулярных расстояний. Что касается фуллерита  $C_{60}$ , то можно надеяться, что вращательное движение в фуллерите, замедляясь при  $T \lesssim 90$  К, окончательно прекращается лишь при достаточно низких температурах, что обусловлено ростом  $\langle\langle \mathbf{F}^2 \rangle\rangle$  и формированием потенциала  $V_{\text{anis}}(R)$ , которое приводит к оптимизации межмолекулярных расстояний. В целом же расчет  $\alpha_C(T)$  в фуллерите требует самосогласованного определения спектра трансляционных и либрационных колебаний и величины  $\langle\langle \mathbf{F}^2 \rangle\rangle$ , что, по-видимому, является не простой задачей, учитывая отсутствие дальнего ориентационного порядка в этом кристалле, а следовательно, незатухающих (кроме звуковых) мод.

Таким образом, в предложенном качественном объяснении ОТР фуллерита удастся избежать привлечения процессов туннелирования, которые все же нелегко оправдать для таких, несомненно, классических объектов, как фуллерены  $C_{2n}$  (для  $n \geq 50$  их атомный вес  $\lesssim 10^3$  а.е.). Классичность проявляется и в том, что амплитуды нулевых колебаний в фуллерите чрезвычайно малы [12]. Напомним, что либрации в твердом  $C_{60}$  являются достаточно мягкими ( $\lesssim 20$  см $^{-1}$ ), а их спектр претерпевает заметные изменения по мере уменьшения температуры от  $10^2$  до 10 К [15].

Наконец, возвращаясь к природе ОТР, необходимо также иметь в виду, что обычно коэффициент  $\alpha(T)$  определяется зависимостью характерных (колебательных) частот спектра от давления. И если решетка сжимается (как и под влиянием изменения температуры), то энергия уровней нетуннельного происхождения имеет, как правило, тенденцию к росту, а туннельного — к уменьшению. Такое поведение имеет ясное физическое объяснение: уменьшение межатомных расстояний приводит, с одной стороны, к более жестким межмолекулярным (межионным) потенциалам, а с другой — к более высоким барьерам, разделяющим различные ориентационные положения. Именно это служит причиной нетипичного, отрицательного, вклада туннельных состояний в коэффициент Грюнайзена в простых кристаллах, содержащих туннелирующие подсистемы [16]. Но присутствие последних имеет место далеко не всегда (как в RbI либо  $ZrW_2O_8$ ), что заставляет искать другие («нетуннельные») причины ОТР. Кроме того, интересно обратить внимание на следующее обстоятельство: уменьшение

вероятности подбарьерных (квантовых) переходов в кристаллах есть фактически замораживание (либо фиксация) какого-либо из нескольких положений переориентирующего центра. При этом он из «туннельно-размазанного», т.е. изотропного, объекта превращается в анизотропный с определенной ориентацией. Таким образом, и в этом случае благодаря замедлению (вплоть до отсутствия) ориентационных (квантовых и классических) переходов можно говорить о формировании части межмолекулярного (в том числе межпримесного) потенциала типа  $V_{\text{anis}}(R)$ . Следствия ее возможного проявления и были рассмотрены выше.

Выражаю глубокую признательность В. Г. Манжелию за многократные обсуждения проблемы ОТР в кристаллах и Ю. Б. Гайдидею за поддержку и стимулирующую критику. Хотел бы также поблагодарить М. А. Иванова и Ю. А. Фреймана за обсуждение и А. Н. Александровского, указавшего на имеющиеся расчеты ориентационных барьеров в фуллеритах.

1. A. N. Aleksandrovskii, V. B. Eselson, V. G. Manzhelii, A. V. Soldatov, B. Sundquist, and B. G. Udovichenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **23**, 1256 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 943 (1997)].
2. M. Blackman, *Proc. Phys. Soc.* **B70**, 827 (1957).
3. С. И. Новиков, *Тепловое расширение твердых тел*, Наука, Москва (1974).
4. C. Martinek and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 227 (1968).
5. T. Mary, J. Evans, T. Vogt, and A. Sleight, *Science* **272**, 90 (1996).
6. G. Ernst, C. Broholm, G. R. Kowach, and A. P. Ramirez, *Nature* **396**, 147 (1998).
7. A. P. Giddy, M. T. Dove, G. S. Pawley, and V. Heine, *Acts Crystall.* **A49**, 697 (1993).
8. A. K. A. Pryde, K. D. Hammonds, M. D. Dove, V. Heine, J. S. Gale, and M. C. Warren, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 10973 (1996).
9. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
10. M. David, R. Ibberson, T. Dennis, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
11. В. Д. Нацик, А. В. Подольский, *ФНТ* **24**, 689 (1998).
12. T. Yildirim and A. V. Harris, *Phys. Rev.* **B46**, 7878 (1992).
13. С. Л. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, Наука, Москва (1989).
14. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP Press, American Institute of Physics, Woodbury, N.Y. (1997).
15. P. J. Horoyski and M. L. W. Thewalt, *Phys. Rev.* **B48**, 11446 (1993).
16. Ю. А. Фрейман, *ФНТ* **9**, 657 (1983).

---

On change of linear expansion coefficient sign  
of fullerite  $C_{60}$  at helium temperatures

V. M. Loktev

An attempt is made to interpret the low temperature negative thermal expansion of solid  $C_{60}$ . It

is based on the supposition that all (thermally activated) motions are frozen and an anisotropic intermolecular potential is generated which provides libron vibrations of the fullerene molecules in the displaced (from the isotropic potential minimum) equilibrium position.