

# Аналог параметра Грюнайзена для ориентационных возбуждений в низкотемпературной фазе фуллерита $C_{60}$

В. Д. Нацик, А. В. Подольский

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины  
Украина, 61164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: natsik@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 4 июля 2000 г., после переработки 25 июля 2000 г.

Проведен теоретический анализ теплоемкости и теплового расширения низкотемпературной ПК фазы фуллерита  $C_{60}$ , основанный на представлениях о двухъямных ориентационных состояниях молекул — пентагонной и гексагонной конфигурациях. Для описания связи ориентационных состояний молекул с макроскопическими деформациями кристаллической решетки использовано предположение о деформационных добавках к энергетическим параметрам двухъямных состояний и введен параметр  $g^{(or)}$ , эквивалентный параметру Грюнайзена в теории теплового расширения гармонических кристаллов. Показано, что такая модель позволяет получить качественное описание аномалий тепловых свойств фуллерита  $C_{60}$ , наблюдаемых вблизи температуры ориентационного стеклования  $T_g \approx 90$  К, и обсуждены возможности получения эмпирических оценок для параметра  $g^{(or)}$ .

Виконано теоретичний аналіз теплоємності і теплового розширення низькотемпературної ПК фази фулериту  $C_{60}$ , котрий базується на уявленнях про двох'ямні орієнтаційні стани молекул — пентагонну та гексагонну конфігурації. Для опису зв'язку орієнтаційних станів молекул з макроскопічними деформаціями кристалічної ґратки використано припущення про деформаційні добавки до енергетичних параметрів двох'ямних станів і запроваджено параметр  $g^{(or)}$ , еквівалентний параметру Грюнайзена в теорії теплового розширення гармонічних кристалів. Показано, що така модель дозволяє одержати якісний опис аномалій теплових властивостей фулериту  $C_{60}$ , котрі спостерігаються поблизу температури орієнтаційного склування  $T_g \approx 90$  К, і обговорені можливості одержання емпіричних оцінок для параметра  $g^{(or)}$ .

PACS: 65.70.+y, 62.20.-x

## Введение

Известно [1], что вклад колебаний решетки в тепловые свойства кристаллических твердых тел в области низких и средних гомологических температур можно достаточно хорошо описывать в гармоническом приближении, анализируя тепловые возбуждения фононов. В случае молекулярных кристаллов значительную роль могут также играть коллективные ориентационные колебания (либрона) и гармонические внутримолекулярные моды. Это приближение эффективно используется и при описании теплового расширения кристаллов, которое по своей природе является ангармоническим. При этом, следуя идеям Ми [2] и Грюнайзена [3], достаточно предположить существование линейной зависимости частот гармонических колебаний  $\omega_s$  от компонент тензора деформаций решетки  $\epsilon_{ik}$ .

Для кристаллов кубической сингонии такую зависимость удобно представить в виде соотношения  $\omega_s^{(\epsilon)} = \omega_s^{(0)} (1 - g_s \epsilon_{ii})$ , где  $\omega_s^{(0)}$  и  $\omega_s^{(\epsilon)}$  — соответственно собственные частоты гармонических колебаний недеформированного и деформированного кристалла;  $\epsilon_{ii} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$  — дилатационная компонента деформации;  $g_s$  — константа, получившая название параметра Грюнайзена для колебательной моды с номером  $s$ . В тех случаях, когда тепловое движение кристалла определяется возбуждением однотипных осцилляторов с одинаковыми значениями  $g_s = g$ , параметр Грюнайзена связан простым термодинамическим соотношением с температурным коэффициентом объемного расширения  $\kappa$ , изотермическим модулем всестороннего сжатия  $B^{(0)}$  и отнесенной к

единице объема теплоемкостью при постоянном объеме  $C_V$ :

$$g = \frac{B^{(0)}\kappa}{C_V}. \quad (1)$$

Параметр Грюнайзена рассматривается в физике твердого тела как одна из важнейших характеристик ангармонизма кристаллических решеток. Поскольку величины  $C_V$ ,  $B^{(0)}$  и  $\kappa$  для большинства кристаллов можно независимо измерять прямыми физическими методами, с помощью термодинамического соотношения (1) можно эмпирически проверить корректность подхода Ми—Грюнайзена к описанию теплового расширения конкретного кристалла в заданном температурном интервале. Эмпирическое значение правой части (1) называется термодинамическим параметром Грюнайзена кристалла. Наиболее простым критерием корректности приближения Ми—Грюнайзена служит отсутствие температурной зависимости (или достаточно слабая зависимость) термодинамического параметра Грюнайзена, определенного соотношением (1). Если эмпирические значения правой части (1) имеют четко выраженные температурные аномалии, то это свидетельствует о существенном участии в тепловом движении кристалла нескольких типов гармонических возбуждений с различными значениями  $g_s$  или нелинейных возбуждений, сильно связанных с макроскопическими деформациями кристаллической решетки. Примером могут служить аномалии, регистрируемые вблизи критических температур решеточных фазовых переходов. Эти аномалии являются результатом потери механической устойчивости для некоторой части коллективных колебательных степеней свободы и появления сильного ангармонизма в движении кристалла по таким степеням свободы.

При экспериментальном изучении тепловых свойств молекулярного кристалла фуллерита  $C_{60}$  в области низких температур зарегистрировано три ярко выраженных аномалии термодинамического параметра Грюнайзена [4–9]. Первая из них наблюдается вблизи фазового перехода высокотемпературной ГЦК фазы в низкотемпературную ПК фазу, при котором происходит частичное ориентационное упорядочение молекул  $C_{60}$  ( $T_c = 260$  К). Вторая аномалия зарегистрирована вблизи температуры ориентационного стеклования  $T_g \approx 90$  К и обусловлена спецификой термически активированных переходов между двумя ориентационными состояниями молекул — так называемыми пентагонными ( $p$ ) и гексагонными ( $h$ ) конфигурациями. И, наконец, еще одна аномалия наблюда-

ется в области температур жидкого гелия, ее появление, по-видимому, обусловлено квантовыми эффектами в ангармоническом вращательном движении молекул, хотя возможны и другие механизмы [10].

Все перечисленные выше низкотемпературные аномалии термодинамического параметра Грюнайзена кристаллического фуллерита  $C_{60}$  являются следствием двух главных обстоятельств:

- достаточно большого влияния вращательных степеней свободы молекул на термодинамические характеристики этого кристалла;
- весьма сильного ангармонизма вращательного движения молекул, который существенно влияет на характер теплового возбуждения вращательных степеней свободы как при умеренно низких, так и при очень низких температурах.

Это означает, что при анализе теплового расширения фуллерита  $C_{60}$  приближение Ми—Грюнайзена можно использовать только для описания фононного вклада, тогда как учет влияния деформации решетки на тепловое возбуждение вращательных степеней свободы требует разработки других подходов.

В настоящей работе выполнен полумикроскопический анализ аномалии теплового расширения фуллерита  $C_{60}$ , которая наблюдается вблизи температуры ориентационного стеклования  $T_g$  и обусловлена влиянием решеточных деформаций на тепловое возбуждение гексагонных конфигураций молекул. Общие термодинамические соотношения, связывающие термодинамические и реологические характеристики фуллерита с концентрацией и параметрами ориентационных возбуждений, были получены нами ранее в работе [11]. Здесь мы более детально проанализируем температурную зависимость коэффициента теплового расширения фуллерита вблизи температуры  $T_g$  и обсудим возможности получения эмпирических оценок для параметра решеточно-ориентационного взаимодействия (аналог параметра Грюнайзена).

### 1. Вклад ориентационных возбуждений в термодинамические характеристики фуллерита

Рассмотрим ПК фазу фуллерита, существующую при температурах  $T < T_c$ . В этой фазе оси симметрии третьего порядка молекул  $C_{60}$  ориентированы вдоль пространственных диагоналей элементарного куба (направления типа  $\langle 111 \rangle$ ), но молекулы могут совершать относительные повороты вокруг этих осей на большие углы. Такие повороты тормозятся сравнительно невысокими потенциальными барьерами, обусловленными не-

центральной частью потенциалов парного межмолекулярного взаимодействия. При поворотах молекул реализуются два типа минимумов угловой зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия: глобальный ( $p$ -конфигурация) и локальный ( $h$ -конфигурация). Пентагонная и гексагонная конфигурации разделены энергетическим барьером: если символом  $U_p$  обозначить барьер для  $p \rightarrow h$  перехода, то барьер для обратного  $h \rightarrow p$  перехода будет иметь величину  $U_h = U_p - \Delta$ , где символ  $\Delta$  обозначает разность энергий  $p$ - и  $h$ -конфигураций.

Таким образом, из совокупности ориентационных состояний молекул фуллерита выделяется набор независимых двухъямных состояний. Обозначим символами  $N_p$  и  $N_h$  соответственно объемные концентрации пентагонных и гексагонных конфигураций, а  $N_0 = N_p + N_h$  — объемную концентрацию двухъямных конфигураций. Строго говоря, в настоящее время существуют лишь феноменологические представления об ориентационных состояниях молекул в фуллерите. Очевидно, что как либрации молекул, так и их относительные вращения на большие углы должны иметь кооперативный характер, но микроскопическое обоснование возможности выделения двухъямных состояний при описании коллективной динамики молекул отсутствует. Поэтому микроскопический смысл величин  $N_0$ ,  $U_p$ ,  $U_h$  и  $\Delta$  неясен, и их следует рассматривать как феноменологические параметры теории, подлежащие экспериментальному определению. Из общих соображений можно только заключить, что если  $a$  — длина ребра элементарной ячейки, то  $4 \leq N_0 a^3 \leq 24$ : левая часть этого неравенства соответствует числу молекул, а правая — числу межмолекулярных связей в элементарной ячейке ГЦК структуры.

В состоянии термодинамического равновесия при температуре  $T$  концентрации  $p$ - и  $h$ -конфигураций описываются распределением Больцмана и соотношением баланса:

$$\bar{n}_h = \frac{N_h}{N_0} = \left( 1 + \exp \frac{\Delta}{kT} \right)^{-1}, \quad \bar{n}_p = \frac{N_p}{N_0} = 1 - \bar{n}_h, \quad (2)$$

здесь черта над символом обозначает состояние равновесия. Можно также ввести средние времена термически активированного разрушения  $p$ - и  $h$ -конфигураций  $\tau_{p,h}$ , определяемые активационной формулой вида

$$\tau_{p,h} = \tau_0 \exp \frac{U_{p,h}}{kT}, \quad (3)$$

где  $\tau_0$  — характерный период либраций молекул, который следует рассматривать как еще один феноменологический параметр теории. Тогда изменение со временем неравновесной концентрации дефектных  $h$ -конфигураций  $n_h(t)$  (ориентационная релаксация) описывается простым кинетическим уравнением

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} n_h + n_h = \frac{\tau}{\tau_p}, \quad \tau = \frac{\tau_p \tau_h}{\tau_p + \tau_h}. \quad (4)$$

Величина  $\tau(T)$  играет роль среднего времени установления термодинамически равновесного распределения  $p$ - и  $h$ -конфигураций в объеме фуллерита при заданной температуре. Если задаться некоторым характерным лабораторным временем  $t_{\text{lab}}$ , то можно ввести температуру ориентационного стеклования  $T_g$ , определив ее как решение уравнения

$$\tau(T) = t_{\text{lab}}. \quad (5)$$

При  $T > T_g$  термически активированные переходы между  $p$ - и  $h$ -конфигурациями происходят в масштабах лабораторного времени достаточно быстро и состояние фуллерита может рассматриваться как своеобразная ориентационная жидкость; при  $T < T_g$  термодинамическое равновесие в двухъямных ориентационных состояниях не успевает установиться за стандартные лабораторные времена, в результате охлаждения фуллерит попадает в состояние ориентационного стекла. Эксперимент показывает, что при  $t_{\text{lab}} \sim 10^4$  с температура  $T_g \approx 90$  К [12].

Влияние ориентационной релаксации молекул на тепловое расширение фуллерита можно описать по аналогии с подходом Ми—Грюнайзена: для этого необходимо ввести деформационные добавки к параметрам двухъямных ориентационных состояний  $U_p$ ,  $U_h$  и  $\Delta$  [11]:

$$U_{p,h}^{(\epsilon)} = U_{p,h} - v_{p,h} \epsilon_{ll}, \quad \Delta^{(\epsilon)} = \Delta - v_{\Delta} \epsilon_{ll}. \quad (6)$$

Здесь  $v_p$ ,  $v_h$  и  $v_{\Delta} = v_p - v_h$  — константы деформационного потенциала. Используя результаты экспериментов по изучению влияния всестороннего давления на ориентационное стеклование фуллерита, можно получить эмпирическую оценку величины параметров  $v_p$  и  $v_h$ :  $v_p \approx v_h \approx 2,0$  эВ (относительная точность  $\sim 10\%$ ) [11].

Соотношения (2) и (6) являются основой микроскопического (вернее, полумикроскопического) описания вклада ориентационных возбуждений в тепловые характеристики фуллерита. Перейдем теперь к описанию этого вклада в рамках феноме-

нологической термодинамики. Для этого при анализе термодинамических потенциалов кристалла следует наряду с температурой  $T$  и деформацией  $\epsilon_{ik}$  рассматривать также концентрацию гексагональных возбуждений  $n_h$  как отдельную термодинамическую переменную. В соответствии с этим приращение свободной энергии фуллерита, обусловленное произвольными малыми приращениями температуры  $\Theta$ , деформации  $\epsilon_{ik}$  и концентрации гексагональных возбуждений  $v_h = n_h - \bar{n}_h$ , можно представить в виде разложения [11]:

$$\begin{aligned} \tilde{F}(T + \Theta, v_h, \epsilon_{ik}) - F_0(T) = & -\frac{1}{2} \xi(T) \Theta^2 + \frac{1}{2} \eta(T) v_h^2 + \\ & + \frac{1}{2} \lambda_{iklm}(T) \epsilon_{ik} \epsilon_{lm} - \beta(T) \Theta v_h - \\ & - \alpha(T) \Theta \epsilon_{ik} \delta_{ik} - \gamma(T) v_h \epsilon_{ik} \delta_{ik} + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Данное разложение учитывает кубическую симметрию кристалла;  $\delta_{ik}$  — символ Кронекера;  $F_0(T)$  — свободная энергия исходного равновесного состояния кристалла при температуре  $T$ , а коэффициенты разложения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\lambda_{iklm}$  являются зависящими от температуры параметрами феноменологической термодинамики; по повторяющимся координатным индексам подразумевается суммирование.

При заданных деформации  $\epsilon_{ik}$  и температуре  $T + \Theta$  минимизация свободной энергии (7) по переменной  $v_h$  приводит к равновесному распределению гексагональных возбуждений [11]:

$$\bar{v}_h = \bar{n}_h^{(\epsilon)}(T + \Theta) - \bar{n}_h(T) = \frac{\gamma}{\eta} \epsilon_{ll} + \frac{\beta}{\eta} \Theta. \quad (8)$$

В случае обратимых термодинамических процессов из условия экстремума свободной энергии вытекают следующие выражения для теплоемкости единицы объема  $C_V$ , объемного коэффициента теплового расширения  $\kappa$  и дефекта модуля всестороннего сжатия  $B^{(\infty)} - B^{(0)}$  ( $B^{(\infty)}$  и  $B^{(0)}$  — соответственно адиабатическое и изотермическое значения модуля):

$$\begin{aligned} C_V = T \left( \xi + \frac{\beta^2}{\eta} \right), \quad \kappa = \frac{\alpha}{B^{(0)}} + \frac{\gamma\beta}{B^{(0)}\eta}, \\ B^{(\infty)} - B^{(0)} = \frac{\alpha^2}{\xi} + \frac{\gamma^2}{\eta}. \end{aligned} \quad (9)$$

Термодинамический параметр Грюнайзена  $g$  в рамках феноменологического подхода определяется выражением

$$g = \frac{B^{(0)}\kappa}{C_V} = \frac{\alpha\eta + \gamma\beta}{T(\beta^2 + \xi\eta)}. \quad (10)$$

Явный вид температурной зависимости  $F_0$  и коэффициентов разложения (7) можно получить только в результате анализа теплового движения кристалла в рамках статистической механики. При этом коэффициенты  $\alpha$ ,  $\xi$  и  $\lambda_{iklm}$  будут определяться гармоническими возбуждениями (фонами, либронами, внутримолекулярными модами), а  $\eta$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — двухъямными ориентационными состояниями. Из соотношений (9) видно, что величины  $C_V$ ,  $\kappa$  и  $B^{(\infty)} - B^{(0)}$  можно представить как сумму аддитивных вкладов осцилляторных возбуждений и двухъямных ориентационных конфигураций (соответственно первое и второе слагаемое в (9)), тогда как в формуле (10) для термодинамического параметра Грюнайзена произвести такое разделение невозможно. Можно ввести понятия осцилляторного  $g^{(\text{osc})}$  и ориентационного  $g^{(\text{or})}$  термодинамических параметров Грюнайзена, определив их соотношениями:

$$g^{(\text{osc})} = \frac{B^{(0)}\kappa^{(\text{osc})}}{C_V^{(\text{osc})}} = \frac{\alpha}{T\xi}, \quad (11)$$

$$g^{(\text{or})} = \frac{B^{(0)}\kappa^{(\text{or})}}{C_V^{(\text{or})}} = \frac{\gamma}{T\beta}.$$

Однако в общем случае  $g \neq g^{(\text{osc})} + g^{(\text{or})}$ .

Поскольку тепловое возбуждение единичной  $h$ -конфигурации сопровождается повышением энергии фуллерита на величину  $\Delta$ , легко получить, используя (2), микроскопическое выражение, описывающее вклад таких возбуждений в теплоемкость единицы объема фуллерита  $C_V^{(\text{or})}(T)$  при бесконечно медленном изменении температуры:

$$C_V^{(\text{or})}(T) = N_0 \Delta \left( \frac{d\bar{n}_h}{dT} \right)_V = \frac{N_0 \Delta^2 \bar{n}_p(T) \bar{n}_h(T)}{kT^2}. \quad (12)$$

Соотношения (2) и (6) позволяют также записать микроскопический аналог выражения (8), определяющего равновесную добавку к концентрации гексагональных возбуждений, вызванную заданными малыми приращениями деформации  $\epsilon_{ik}$  и температуры  $\Theta$ . В линейном приближении по  $\epsilon_{ll}$  и  $\Theta$  получим

$$\bar{n}_h^{(\epsilon)}(T + \Theta) - \bar{n}_h(T) = \bar{n}_p(T) \bar{n}_h(T) \left( \frac{v\Delta}{kT} \epsilon_{ll} + \frac{\Delta}{kT^2} \Theta \right). \quad (13)$$

Сравнивая соотношения (8), (9) и (11)–(13), получаем формулы, определяющие микроскопический смысл параметров  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\eta$  и  $g^{(or)}$ :

$$g^{(or)} = \frac{v_{\Delta}}{\Delta}, \quad \gamma = N_0 v_{\Delta}, \quad \beta = \frac{N_0 \Delta}{T}, \quad \eta = \frac{kTN_0}{\bar{n}_p(T)\bar{n}_h(T)}. \quad (14)$$

Отсюда видно, что аналогом параметра Грюнайзена для ориентационных возбуждений является безразмерная константа деформационного потенциала, характеризующая влияние деформации на разность локального и глобального минимумов угловой зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия.

## 2. Аномалия теплоемкости и теплового расширения вблизи температуры ориентационного стеклования

В предыдущем разделе показано, что низкотемпературная теплоемкость фуллерита равна сумме

$$C_V = C_V^{(osc)} + C_V^{(or)},$$

где  $C_V^{(osc)} = T\xi(T)$  — суммарный вклад гармонических возбуждений, а  $C_V^{(or)}(T)$  — вклад двухъямных ориентационных состояний. Используя формулу (12), зависимость теплоемкости от температуры удобно представить в виде

$$C_V(T) = C_V^{(osc)}(T) + kN_0 \Phi \left( \frac{\Delta}{kT} \right), \quad (15)$$

$$\Phi(x) = \frac{x^2 e^x}{(1 + e^x)^2}.$$

График функции  $\Phi(\Delta/kT)$  для нескольких различных значений параметра  $\Delta$  показан на рис. 1. Следует напомнить, что эта функция описывает ориентационную составляющую теплоемкости, если ее измерение выполнено при достаточно медленном изменении температуры. Но в любом реальном эксперименте температура изменяется с некоторой конечной скоростью, поэтому второе слагаемое в формуле (15) можно использовать для интерпретации экспериментальных данных только в температурном интервале  $T_g < T < T_c$ , а при более низких температурах (в состоянии ориентационного стекла) следует считать  $\Phi \equiv 0$  и  $C_V^{(or)}(T < T_g) \equiv 0$ .

Выполненный в работе [9] анализ показал, что суммарная ротационная составляющая теплоемкости, состоящая из суммы  $C_V^{(or)}$  и либрационного вклада, оказалась довольно малой частью полной

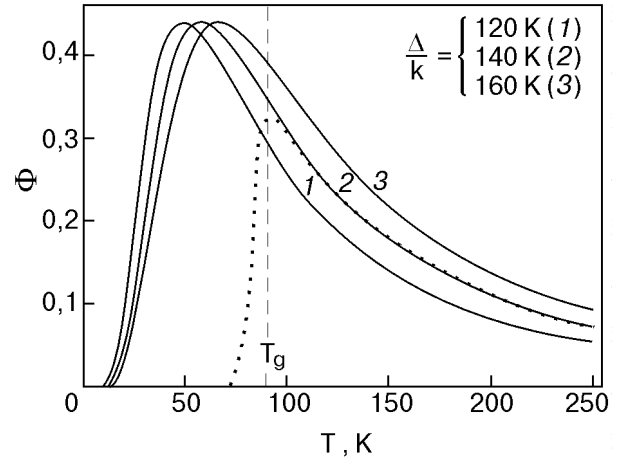


Рис. 1. График функции  $\Phi = C_V^{(or)}(T)/kN_0$  (15) при различных значениях параметра  $\Delta$ , близких к его эмпирическим значениям [13,15–18]. Символами (■) схематически показан температурный ход теплоемкости при изменении температуры с некоторой конечной скоростью для  $\Delta/k = 140$  К.

теплоемкости. Поэтому высказанное нами ранее [11] предположение об определяющем вкладе ориентационных возбуждений в термодинамические характеристики фуллерита при  $T > T_g$  следует считать ошибочным (по крайней мере, относительно теплоемкости). Однако прецизионные измерения теплоемкости вблизи температуры ориентационного стеклования  $T_g \approx 90$  К позволяют выделить этот вклад [13,14]. Такая возможность связана с тем, что  $C_V^{(or)}(T)$  имеет в этой области немонотонный характер (рис. 1), тогда как остальные компоненты теплоемкости вблизи  $T_g$  являются монотонными и относительно слабыми функциями температуры. Благодаря явлению ориентационного стеклования эта немонотонность дополнительно «заостряется»:  $C_V^{(or)} \approx 0$  при температурах ниже  $T_g$ , что приводит к появлению размытого скачка на температурной зависимости полной теплоемкости вблизи температуры ориентационного стеклования. Значение температуры, при которой наблюдается эта аномалия, и величина скачка зависят от скорости изменения температуры при измерении теплоемкости, поэтому определяемое формулами (15) значение  $C_V^{(or)}(T_g)$  дает верхнюю оценку для величины скачка.

Зарегистрированные в экспериментах значение скачка теплоемкости  $C^{(or)}(T_g) \approx 3,5$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> [13], значение молярного объема  $V(T_g) \approx 418$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup> [9] и величина параметра  $\Delta \approx (11–13) \cdot 10^{-3}$  эВ [13,15–18] позволяют получить грубую оценку для феноменологического параметра  $N_0$  в теории двухъямных ориентационных состояний:

$$N_0 = \frac{C_V^{(or)}(T_g)}{k\Phi(\Delta/kT_g)} \approx (1,4-1,8) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}. \quad (16)$$

Это значение соответствует нижнему пределу  $N_0 a^3 \approx 4$  приведенной во введении оценки.

Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения, согласно формулам (9), (14) и (15), описывается соотношением

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa^{(osc)}(T) + \frac{g^{(or)} C_V^{(or)}(T)}{B^{(0)}} = \\ &= \kappa^{(osc)}(T) + \frac{kN_0 v_\Delta}{B^{(0)} \Delta} \Phi \left( \frac{\Delta}{kT} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Экспериментально обнаружено [9,13,14], что аномалии коэффициента теплового расширения и термодинамического параметра Грюнайзена фуллерита вблизи температуры  $T_g$  значительно сильнее, чем аномалия теплоемкости, и предположение о преимущественном вкладе ориентационной релаксации в эти термодинамические характеристики не кажется преувеличением. Данное обстоятельство свидетельствует об аномально большой абсолютной величине параметра  $g^{(or)}$ .

Отметим, что в процессе охлаждения фуллерита при  $T \rightarrow T_g$  наблюдается довольно резкое уменьшение  $\kappa$  с последующим скачкообразным увеличением при переходе в область  $T < T_g$ . Согласно формуле (17), это означает, что ориентационный параметр Грюнайзена имеет отрицательную величину. Если воспользоваться измеренным в работе [13] значением скачка коэффициента теплового расширения  $\kappa^{(or)}(T_g) \approx -4 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  и значением модуля всестороннего сжатия  $B \approx 1,1 \cdot 10^{11} \text{ дн} \cdot \text{см}^{-2}$  [19], то для параметра  $g^{(or)}$  получим эмпирическую оценку:

$$g^{(or)} = \frac{v_\Delta}{\Delta} = \frac{\kappa^{(or)}(T_g) B^{(0)}(T_g)}{kN_0 \Phi(\Delta/kT_g)} \approx -55. \quad (18)$$

Отметим, что экспериментально полученные значения параметров  $\Delta$ ,  $B^{(0)}$  и особенно  $\kappa^{(or)}(T_g)$  имеют довольно большой разброс, поэтому оценку (18) для  $g^{(or)}$  следует считать весьма грубой, дающей представление только о порядке величины этого параметра. Полученные здесь и в работе [11] значения  $v_\Delta$  отличаются не только по порядку абсолютной величины, но и по знаку. Такое различие обусловлено использованием в [11] уже отмеченного выше ошибочного предположения, а также приведенных в работе [20] данных о тепло-

емкости фуллерита, которые существенно отличаются от данных других исследователей.

Поскольку суммарная теплоемкость вблизи температуры ориентационного стеклования имеет величину  $\approx 80 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [9], которая значительно больше ее ориентационной компоненты  $C^{(or)}(T_g) \approx 3,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  [13], то аномальная температурная зависимость общего термодинамического параметра Грюнайзена фуллерита вблизи  $T_g$ , отмеченная в работе [9], обусловлена в основном ориентационной составляющей коэффициента теплового расширения  $\kappa^{(or)}(T)$ . Согласно (10), (11) и (17), имеем:

$$g = g^{(osc)} - \frac{kN_0}{C_V(T)} \left| \frac{v_\Delta}{\Delta} \right| \Phi \left( \frac{\Delta}{kT} \right). \quad (19)$$

Эта формула описывает скачкообразное ( $\sim 2,5$  раза) изменение  $g$  при переходе через температуру  $T_g$ .

В заключение данного раздела обсудим еще одну возможность получения эмпирических оценок для параметров двухъямной модели ориентационных состояний фуллерита, основанную на экспериментальном изучении внутреннего трения. Резонансное взаимодействие упругих колебаний кристалла с двухъямными ориентационными состояниями молекул приводит к существованию пика на температурной зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$ . Температура  $T_m$ , при которой он наблюдается, определяется уравнением  $\omega\tau(T_m) = 1$  ( $\omega$  — круговая частота колебаний;  $\tau$  — время ориентационной релаксации (4)). Высота пика  $Q^{-1}(T_m)$  пропорциональна величине ориентационной компоненты дефекта модуля всестороннего сжатия  $[B^{(\infty)} - B^{(0)}]^{(or)} = \gamma^2/\eta$  [11]:

$$Q^{-1}(T_m) = \frac{AN_0 kT_m}{B^{(\infty)}} \left( \frac{v_\Delta}{\Delta} \right)^2 \Phi \left( \frac{\Delta}{kT_m} \right). \quad (20)$$

Здесь  $A \approx 0,5$  — численный коэффициент, точная величина которого зависит от ориентации волнового вектора колебаний. В работе [20] пик  $Q^{-1}(T_m)$  наблюдался при температуре  $T_m = 215 \text{ К}$  и имел высоту  $\approx 1 \cdot 10^{-2}$ . Подставляя эти значения в формулу (20), получаем оценку  $|v_\Delta/\Delta| \approx 21$ , что значительно меньше, чем полученная на основе тепловых измерений величина (18). Таким образом, вопрос о точном значении параметра  $g^{(or)} = v_\Delta/\Delta$  остается открытым.

## Заключение

Данное исследование является продолжением предыдущей работы авторов [11]. Здесь выделе-

ны и детально проанализированы составляющие теплоемкости и теплового расширения низкотемпературной фазы фуллерита  $C_{60}$ , обусловленные тепловым возбуждением двухъямных ориентационных состояний молекул — пентагонной ( $p$ ) и гексагонной ( $h$ ) конфигураций. Связь ориентационных состояний молекул с макроскопическими деформациями кристаллической решетки описана в приближении линейных по дилатации перенормировок энергетических параметров  $p$ - и  $h$ -конфигураций. Деформационная добавка к разности энергий  $p$ - и  $h$ -конфигураций характеризуется параметром  $g^{(or)}$ , эквивалентным параметру Грюнайзена в теории теплового возбуждения гармонических колебаний кристалла. Показано, что ориентационные составляющие теплоемкости и теплового расширения фуллерита пропорциональны немонотонной функции температуры, а явление ориентационного стеклования «заостряет» эту немонотонность и приводит к резкому (скачкообразному) изменению тепловых свойств вблизи температуры стеклования  $T_g \approx 90$  К. Этот вывод качественно объясняет аномалии теплоемкости, теплового расширения и общего термодинамического параметра Грюнайзена фуллерита вблизи температуры  $T_g$ , зарегистрированные экспериментально. Сравнение результатов теории с экспериментальными данными позволило получить эмпирические оценки для объемной концентрации двухъямных ориентационных состояний и ориентационного параметра Грюнайзена. Отмечены и исправлены некоторые неточности, допущенные в предыдущей работе авторов [11] при проведении таких оценок.

Авторы выражают искреннюю признательность В. Г. Манжелию, В. М. Локтеву, М. А. Стржемечному и А. И. Прохвятилову за содержательные и весьма полезные обсуждения различных аспектов проблемы тепловых свойств фуллерита.

1. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Физматгиз, Москва–Ленинград (1963).
2. G. Mie, *Ann. Phys.* **11**, 657 (1903).
3. E. Gruneisen, *Ann. Phys.* **26**, 393 (1908).
4. A. Lundin, B. Sundqvist, P. Skoglund, A. Francsson, and S. Peterson, *Solid State Commun.* **84**, 879 (1992).
5. L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.* **96**, 858 (1992).
6. M. A. White, C. Meingast, W. I. F. David, and T. Matsuo, *Solid State Commun.* **94**, 481 (1995).

7. A. N. Aleksandrovskii, V. B. Esel'son, V. G. Manzhelii, A. V. Soldatov, B. Sundqvist, and B. G. Udovidchenko, *ФНТ* **23**, 1256 (1997); *ФНТ* **26**, 100 (2000).
8. N. A. Aksenova, A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, and V. N. Varyukhin, in: *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K. M. Kadish and R. S. Ruoff (eds.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington (1994), p. 1543.
9. Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **25**, 964 (1999).
10. В. М. Локтев, *ФНТ* **25**, 1099 (1999).
11. В. Д. Нацик, А. В. Подольский, *ФНТ* **24**, 689 (1998).
12. O. Andersson, A. Soldatov, and B. Sundqvist, *Phys. Rev.* **B54**, 3093 (1996).
13. F. Gugenberg, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuhl, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
14. C. Meingast and F. Gugenberger, *Mod. Phys. Lett.* **B7**, 1703 (1993).
15. R. C. Yu, N. Tea, M. V. Salanon, D. Lorents, and R. Malhorta, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
16. M. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
17. M. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. London A* **442**, 129 (1993).
18. W. Schranz, A. Fnith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1993).
19. Н. П. Кобелев, П. К. Николаев, Я. М. Соифер, С. С. Хасанов, *ФТТ* **40**, 173 (1998).
20. N. P. Kobelev, Ya. M. Soifer, I. O. Bashkin, A. F. Gurov, A. P. Moravskii, and O. G. Rubchenko, *Phys. Status Solidi* **B190**, 157 (1995).

## Grüneisen parameter analogue for orientational excitations in the low-temperature phase of fullerite $C_{60}$

V. D. Natsik and A. V. Podolskiy

The heat capacity and thermal expansion of the low temperature sc phase of fullerite  $C_{60}$  are analysed theoretically on the basis of the model of double-well orientational states of the molecules (pentagonal and hexagonal configurations). To describe the relation of the orientational states of the molecules with the deformations of the crystal lattice, the assumption of deformation corrections to the energy parameters of the double-well states is used and the parameter  $g^{(or)}$  is introduced, which is equivalent to the Grüneisen parameter in the theory of thermal expansion of harmonic crystals. It is shown that the model enables us to obtain a qualitative description of the anomalies of the thermal properties of  $C_{60}$  observed near the orientational glass point  $T_g \approx 90$  K. The possibility of obtaining an empirical estimate of the parameter  $g^{(or)}$  is discussed.