

## Анализ термодинамических свойств фуллерита $C_{60}$

Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,  
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47  
E-mail: isakina@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 2 марта 1999 г., после переработки 21 апреля 1999 г.

На основе рентгеноструктурных исследований определены коэффициенты теплового расширения чистого фуллерита  $C_{60}$  в интервале 30–293 К. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными дилатометрических и нейтронографических исследований. Сведения о тепловом расширении использованы для анализа теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ . Проведен последовательный и точный расчет внутримолекулярной составляющей  $C_V$  с учетом полного набора зависящих от температуры внутримолекулярных собственных частот. Вращательная часть теплоемкости получена вычитанием из общей  $C_V$  значений внутримолекулярной и фононной составляющих. Последняя рассчитывалась по модели Дебая с использованием определенной по скоростям звука дебаевской температуры ( $\Theta_D^{(0)} = 55,4$  К). Определены общие и парциальные параметры Грюнайзена в зависимости от температуры. Для высокотемпературной фазы полученные результаты свидетельствуют о существенной заторможенности и сильной корреляции вращений молекул  $C_{60}$ .

На базі рентгеноструктурних досліджень встановлено коефіцієнти теплового розширення чистого фулериту  $C_{60}$  в інтервалі 30–293 К. Отримані результати добре співвідносяться з даними дилатометричних та нейтронографічних досліджень. Дані по тепловому розширенню використано для аналізу теплоємності при постійному об'ємі  $C_V$ . Проведено послідовний і точний розрахунок внутрішньомолекулярної частки  $C_V$  з урахуванням повного набору залежних від температури внутрішньомолекулярних частот. Обертальну частку теплоємності отримано відокремленням від повної  $C_V$  значень внутрішньомолекулярної і фононної часток. Остання розраховувалась за моделлю Дебая з використанням отриманої по швидкостям звука дебаєвської температури ( $\Theta_D^{(0)} = 55,4$  К). Встановлено спільні та парціальні параметри Грюнайзена в залежності від температури. У високотемпературній фазі отримані результати свідчать про суттєве гальмування та кореляцію обертів молекул  $C_{60}$ .

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

### Введение

Наблюдаемые особенности физических свойств фуллерита  $C_{60}$  в значительной степени обусловлены изменениями в ориентационной подсистеме. Для более глубокого понимания природы этих особенностей необходим подробный анализ структурных и термодинамических свойств кристаллов фуллерита, а также данных о его вращательных и колебательных спектрах. Особенности физических свойств  $C_{60}$  вследствие изменения вращательного состояния молекул в области фазового перехода порядок—беспорядок ( $T_c = 260$  К) и при более низких температурах подробно исследовались в ряде работ методами рентгеновской [1–9] и нейтронной [10–12]

дифракции, ядерного магнитного резонанса [13–17], калориметрии [18–30], рамановской и инфракрасной спектроскопии [30–33], неупругого нейтронного рассеяния [34–38], электронной дифракции [39–41], дилатометрии [42–44].

В результате было установлено, что в высокотемпературной фазе молекулы  $C_{60}$  ориентационно разупорядочены. Понижение температуры приводит к последовательному замораживанию вращений и формированию ряда фазовых состояний, отличающихся характером вращательного движения молекул. При 260 К происходит фазовый переход в ориентационно упорядоченную фазу, в которой молекулы осями 3-го порядка ориентированы вдоль четырех

пространственных диагоналей (направления  $\langle 111 \rangle$ ) кубической решетки. При повороте вокруг осей  $\langle 111 \rangle$  молекулы поочередно оказываются в шести ориентационных ямах. Характерно, что, будучи достаточно глубокими (высота разделяющего их барьера около 250 мэВ), эти ямы различаются по глубине приблизительно на 10 мэВ [44]. Эти состояния соответствуют двум минимумам энергии взаимной ориентации соседних молекул — глобальному, когда одна из осей пятого порядка молекулы направлена к середине одной из двойных связей соседней молекулы (пентагонные конфигурации молекул), и локальному, когда ось третьего порядка молекулы направлена к центру двойной связи соседней молекулы (гексагонные конфигурации). С понижением температуры уменьшается частота проворотов молекул и изменяется концентрационное соотношение этих двух ориентационных состояний в пользу первого. Начало процесса замедления вращательного движения молекул, заметно влияющего на ход температурных зависимостей ряда физических характеристик (параметров решетки, интенсивности отражений, коэффициентов теплового расширения и др.), проявляется уже при  $T \leq 160$  К. Ниже 90 К происходит окончательное замораживание проворотов молекул и формируется состояние ориентационного стекла.

Однако ряд вопросов оставался до конца невыясненным. Так, не было окончательно доказано, является ли вращение молекул выше 260 К заметно заторможенным или полностью свободным. Однозначно не установлена природа явлений в области 90 К: относятся ли они к термодинамически равновесному структурному фазовому переходу, отражают ли наблюдаемые особенности кинетические явления или являются характеристиками «стекольного» перехода. Кроме того, данные о тепловом расширении, часто используемые при анализе физических свойств кристаллов, были получены в широком интервале температур только методом сканирующей дилатометрии [42], и было интересно провести их сравнение с результатами, полученными другими методами.

В настоящей работе представлены коэффициенты теплового расширения, полученные методом рентгеновской дилатометрии, и проведен анализ термодинамических свойств фуллерита  $C_{60}$  (теплоемкости и постоянной Грюнайзена) в интервале температур 30–300 К. Были использованы полученные нами ранее [45–

48] экспериментальные данные о кристаллической структуре фуллерита  $C_{60}$ , температурных зависимостях параметров решетки, молярных объемов, плотности и имеющиеся в литературе результаты по совокупности измерений теплоемкости при постоянном давлении, сжимаемости, скоростей звука и других термодинамических характеристик. Выделены и проанализированы вклады в термодинамические свойства  $C_{60}$ , обусловленные тепловыми возбуждениями трансляционной и вращательной подсистем. Проведено сравнение с выводами других авторов, сделанными из независимых рассуждений.

### Тепловое расширение

В предыдущих работах [45–48] нами были выполнены рентгеновские исследования поликристаллических образцов чистого (99,98%) фуллерита  $C_{60}$  в температурном интервале 5–293 К. Получена подробная (с шагом 2–5 К) температурная зависимость параметра кубической решетки  $a$  (представленная графически на рис. 2 в работе [45]) низкотемпературной ориентационно упорядоченной ( $T < 260$  К, симметрия  $P\bar{3}$ ) и высокотемпературной ориентационно разупорядоченной ( $T > 260$  К, симметрия  $Fm\bar{3}m$ ) фаз. Погрешность определения параметров решетки составляла  $\pm 0,02\%$ . Температурная зависимость  $a(T)$  построена по данным экспериментов для нескольких образцов в режимах нагрева и охлаждения. Большое количество экспериментальных значений параметров решетки позволило провести их надежную статистическую обработку методом наименьших квадратов (МНК) и восстановить по средним значениям температурную зависимость  $a$  во всем исследуемом интервале температур. Абсолютное значение параметра решетки при комнатной температуре и его изменение с температурой [45] в пределах указанной выше ошибки удовлетворительно согласуются с известными в литературе данными, полученными рентгеновским и нейтронографическим методами на поликристаллических образцах [1,10,11,49] и монокристаллах [2,8,50] фуллерита  $C_{60}$ . В настоящей работе приводятся численные значения параметров решетки, молярных объемов, плотности и коэффициентов теплового расширения (табл. 1). Последние определены дифференцированием усредненной температурной зависимости параметров решетки с погрешностью для большей части температурного интервала  $\pm 5\%$  и в непосредственной близости к

фазовым переходам до  $\pm 10\%$  вследствие увеличения в этих областях разброса параметров решетки. На рис. 1 представлены полученные нами рентгеновские коэффициенты линейного теплового расширения  $\alpha = (\Delta a/a)\Delta T$  поликристаллических образцов и дилатометрические величины  $\alpha$  из работы [42], в которой измерения были выполнены на монокристаллах. В большей части температурного интервала результаты обеих работ удовлетворительно согласуются. Некоторое различие наблюдается только в непосредственной близости к температурам ориентационного фазового перехода  $T_c$ , окончания формирования стекольного состояния  $T_g$  и при самых низких температурах ( $T < 50$  К). В указанных областях различие коэффициентов теплового расширения может быть объяснено как микроструктурными состояниями образцов (поли- и монокристаллы), так и экспериментальными трудностями при исследовании аномального поведения термодинамических величин вблизи критических точек, а также разной чувствительностью структурного и дилатометрического методов к дефектам кристаллической решетки.

Таблица 1

Параметр решетки  $a$ , молярный объем  $V$ , рентгеновская плотность  $\rho$ , коэффициенты объемного теплового расширения  $\beta$ , скорости продольного  $v_l$  и поперечного  $v_t$  звуков особо чистого фуллерита  $C_{60}$

$T$ , К	$a$ , Å	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\beta$ , 10 <sup>-5</sup> К <sup>-1</sup>	$v_l$ , 10 <sup>5</sup> см/с	$v_t$ , 10 <sup>5</sup> см/с
------------	------------	--------------------------------	-------------------------------	---	---------------------------------	---------------------------------

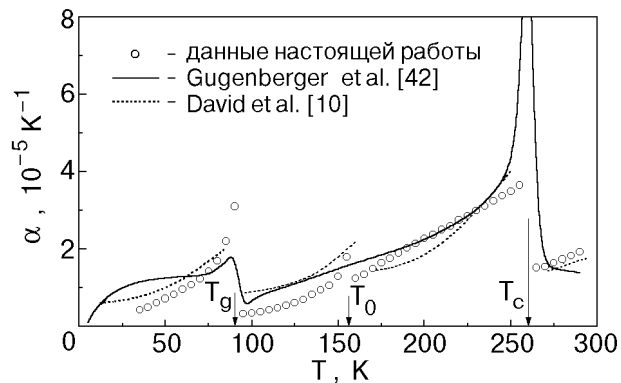


Рис. 1. Температурная зависимость рентгеновских коэффициентов линейного теплового расширения чистого фуллерита  $C_{60}$  в сравнении с данными дилатометрических измерений [42] и результатами обработки нейтронографических исследований [10] параметров решетки.

30	14,043	416,93	1,7285	—	3,04	1,46
40	14,044	416,98	1,7283	1,50	3,03	1,46
50	14,045	417,07	1,7279	2,16	3,02	1,45
60	14,046	417,13	1,7277	2,88	3,01	1,45
70	14,047	417,32	1,7269	3,69	3,01	1,44
80	14,050	417,55	1,7259	5,10	3,00	1,44
90	14,053	417,85	1,7247	—	2,99	1,44
100	14,058	418,30	1,7229	1,05	2,98	1,43
110	14,059	418,34	1,7228	1,29	2,98	1,43
120	14,060	418,40	1,7224	1,65	2,97	1,43
130	14,061	418,49	1,7221	2,10	2,96	1,42
140	14,062	418,61	1,7216	2,85	2,94	1,41
150	14,063	418,74	1,7210	3,45	2,90	1,39
160	14,065	418,94	1,7203	4,22	2,86	1,37
170	14,068	419,12	1,7195	4,50	2,82	1,36
180	14,070	419,34	1,7186	5,31	2,81	1,35
190	14,073	419,59	1,7176	6,09	2,80	1,34
200	14,076	419,87	1,7164	6,84	2,78	1,33
210	14,079	420,17	1,7152	7,51	2,76	1,33
220	14,083	420,51	1,7138	8,25	2,74	1,32
230	14,087	420,88	1,7123	9,00	2,72	1,31
240	14,092	421,28	1,7107	9,75	2,70	1,30
250	14,097	421,71	1,7089	10,50	2,68	1,29
255	14,099	421,95	1,7079	—	2,68	1,28
265	14,154	426,92	1,6881	4,56	2,55	1,22
270	14,155	427,02	1,6877	4,65	2,55	1,22
280	14,158	427,24	1,6868	5,22	2,54	1,22
290	14,161	427,49	1,6858	5,76	2,50	1,20

Нами проведена также обработка результатов нейтронографических исследований температурной зависимости параметра решетки поликристаллического образца фуллерита  $C_{60}$  [10]. В пределах возможной погрешности определения коэффициенты линейного теплового

расширения  $C_{60}$  в основном согласуются с нашими результатами и данными дилатометрических измерений (рис. 1).

Как следует из [10,45,46,51], температурная зависимость параметра решетки в районе 155 К имеет характерный излом, которому на температурной зависимости линейного коэффициента расширения соответствует незначительная особенность (см. рис. 1). Считается [16,26,51], что аномалия при  $T_0 \approx 155$  К обусловлена замораживанием вращательного движения молекул, приводящим к началу формирования в  $C_{60}$  стекольного состояния. Надо отметить, что процесс начала стеклования более ярко проявляется на температурных зависимостях упругих свойств и поглощения звука [52], фотопроводимости [53]. Кроме того, при  $T < 160$  К обнаружены запрещенные для  $P\bar{6}3$  симметрии сверхструктурные отражения [6], и, как было показано ранее [45], в этой области температур происходит уширение структурных дифракционных линий, что указывает на появление неоднородной локальной деформации решетки.

Кроме полученных в настоящей работе рентгеновских коэффициентов теплового расширения и данных дилатометрических измерений на монокристаллах [42], в последнее время появились измерения теплового расширения тонких пленок фуллерита  $C_{60}$  электронографическим методом [39] и порошковых, компактированных давлением до 1 ГПа образцов методом высокочувствительной дилатометрии [43]. Среднее в интервале 80–273 К значение коэффициента линейного теплового расширения  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  пленок толщиной 6 нм оказалось больше, чем для массивных поли- и монокристаллических образцов. Измерения линейного теплового расширения компактированных образцов [43] проведены в интервале 2–9 К; при температурах 5–9 К результаты довольно хорошо согласуются с данными для монокристаллов [42]. Надо отметить, что еще до появления экспериментальных результатов [43] на основании анализа низкотемпературной части зависимости  $\alpha(T)$  (резкое стремление  $\alpha$  к нулю вдали от  $T = 0$  К, см. [42, рис. 1]) можно было сделать предположение о наличии аномалии теплового расширения  $C_{60}$  при приближении температуры к 0 К и даже о появлении отрицательных коэффициентов. Действительно, в дальнейшем авторами [43] экспериментально было установлено, что уже при  $T < 3,4$  К

коэффициенты теплового расширения становятся отрицательными. Отрицательное объемное расширение кристаллов является довольно редким явлением и, по мнению авторов [43], может быть обусловлено туннельными переходами во вращательной подсистеме кристалла [54–57].

### Теплоемкость

Анализ термодинамических свойств фуллерита  $C_{60}$ , в том числе и теплоемкости, проводился ранее (см. [23,26,33,58–63]). При этом для выделения составляющих теплоемкости, соответствующих разным степеням свободы, ввиду отсутствия достаточного набора экспериментальных данных чаще всего использовались различные теоретические модели [23,26,33,60,63]. Наиболее полное рассмотрение составляющих теплоемкости выполнено в одной из последних работ [23], в которой привлечены модели, содержащие кубические и планарные коллективные и локализованные моды, довольно хорошо отражающие динамику решеток алмаза и графита. Однако ни в одной из этих работ не были достаточно полно учтены ангармонизм и корреляции вращательно-колебательного движения молекул вблизи температур фазовых переходов и не решена важная при изучении динамики решетки и фазовых переходов задача выделения на базе экспериментальных данных той части теплоемкости, которая обусловлена чисто вращательным движением молекул в ориентационно упорядоченной и разупорядоченной фазах.

Для анализа теплоемкости и выделения вкладов различных типов нам понадобятся значения адиабатической  $\chi_S$  и изотермической  $\chi_T$  сжимаемостей. При достаточной мелкодисперсности образцы можно считать изотропными, в этом случае применимо соотношение

$$\chi_S = \rho(v_l^2 - \frac{4}{3}v_t^2)^{-1}. \quad (1)$$

При расчетах  $\chi_S$  были использованы полученные нами данные о плотности  $\rho$  фуллерита  $C_{60}$  и результаты измерений скоростей продольного  $v_l$  и поперечного  $v_t$  звука в [52,64–66]. Абсолютные значения скоростей звука определены авторами [64,66] в поликристаллических образцах и приведены только в одной температурной точке 290 К, где  $v_l = (2,49 \pm 0,02) \cdot 10^5$  см/с и  $v_t = (1,20 \pm 0,01) \cdot 10^5$  см/с. Относительное

изменение скоростей звука с температурой  $v(T)/v(300\text{ К})$  при  $T < 290\text{ К}$  измерено ультразвуковым методом в поликристаллах в работах [52,65–68], результаты которых хорошо согласуются между собой. Используя указанные выше значения скоростей звука при комнатной температуре и их изменение с понижением температуры, по данным работ [52,67,68], нами восстановлены абсолютные значения  $v_l$  и  $v_t$  в интервале температур 30–300 К (табл. 1). Рассчитанные с помощью (1) значения сжимаемостей  $\chi_S$  (с погрешностью не более  $\pm 5\%$ ) для поликристаллических образцов приведены в табл. 2. В последнее время появились данные о скоростях звука, полученные для монокристаллов [69]. Оценки в [69]

макроскопического модуля объемного сжатия для поликристалла оказались приблизительно на четверть выше значений, следующих из измерений скоростей звука в поликристаллических образцах. Отметим также, что значения модуля объемного сжатия находятся в хорошем согласии с прямыми измерениями сжимаемости поликристаллов [70,71]. В связи с тем, что данные для монокристаллов были получены только при комнатной температуре [69], мы не смогли использовать их для анализа температурной зависимости термодинамических характеристик. Мы понимаем, что приведенные в табл. 2 абсолютные значения  $\chi_S$  для поликристаллов могут заметно отличаться от истинных величин, что, впрочем,

Таблица 2

Температурная зависимость теплоемкостей при постоянном давлении  $C_p$  и объеме  $C_V$ , внутримолярной теплоемкости  $C_{in}$ , адиабатической сжимаемости  $\chi_S$ , характеристической температуры Дебая  $\Theta_D^{(0)}$ , теплоемкости вращательной подсистемы  $C_{rot}$  и постоянной Грюнайзена  $\gamma_{lat}$

$T$ , К	$C_p$	$C_V$	$C_{in}$	$\chi_S$ , $10^{-11}$	$\Theta_D^{(0)}$ , К	$C_{rot}$ , кал/(моль·К)	$\gamma_{lat}$
	кал/(моль·К)			см <sup>2</sup> /дин			
30	9,55	—	0,4	0,90 <sub>4</sub>	55,2	—	—
40	10,75	10,7 <sub>3</sub>	1,6	0,90 <sub>9</sub>	55,1	3,4 <sub>7</sub>	1,8 <sub>1</sub>
50	11,70	11,2 <sub>2</sub>	2,2	0,91 <sub>4</sub>	54,9	3,4 <sub>2</sub>	2,4 <sub>7</sub>
60	12,18	12,1 <sub>3</sub>	3,3	0,92 <sub>1</sub>	54,7	3,3 <sub>4</sub>	3,5 <sub>1</sub>
70	13,37	13,3 <sub>6</sub>	4,4	0,92 <sub>4</sub>	54,6	3,2 <sub>6</sub>	4,4 <sub>3</sub>
80	16,48	16,2 <sub>6</sub>	7,3	0,92 <sub>9</sub>	54,5	3,2 <sub>0</sub>	5,9 <sub>7</sub>
90	19,91	19,1 <sub>2</sub>	10,3	0,93 <sub>5</sub>	54,3	3,0 <sub>6</sub>	—
100	20,30	20,2 <sub>9</sub>	12,2	0,94 <sub>1</sub>	54,1	2,1 <sub>8</sub>	1,3 <sub>8</sub>
110	23,88	23,8 <sub>6</sub>	16,1	0,94 <sub>6</sub>	54,0	2,0 <sub>1</sub>	1,7 <sub>3</sub>
120	28,66	28,6 <sub>3</sub>	20,0	0,95 <sub>1</sub>	53,9	2,7 <sub>4</sub>	2,0 <sub>0</sub>
130	32,48	32,4 <sub>3</sub>	23,7	0,95 <sub>7</sub>	53,7	2,8 <sub>1</sub>	2,5 <sub>1</sub>
140	37,02	36,9 <sub>0</sub>	27,9	0,97 <sub>1</sub>	53,3	3,0 <sub>5</sub>	3,2 <sub>3</sub>
150	41,80	41,6 <sub>2</sub>	32,3	0,99 <sub>6</sub>	52,6	3,4 <sub>0</sub>	3,7 <sub>2</sub>
160	46,58	46,3 <sub>0</sub>	36,8	1,02 <sub>9</sub>	51,8	3,5 <sub>7</sub>	3,8 <sub>6</sub>
170	52,55	52,2 <sub>2</sub>	41,6	1,05 <sub>3</sub>	51,2	4,6 <sub>9</sub>	4,0 <sub>3</sub>
180	58,04	57,5 <sub>6</sub>	46,3	1,06 <sub>3</sub>	50,9	5,2 <sub>9</sub>	4,2 <sub>8</sub>
190	65,68	65,0 <sub>3</sub>	51,5	1,07 <sub>4</sub>	50,7	7,5 <sub>6</sub>	4,0 <sub>2</sub>
200	71,65	70,8 <sub>0</sub>	55,7	1,08 <sub>8</sub>	50,4	9,1 <sub>6</sub>	4,1 <sub>7</sub>
210	78,82	77,7 <sub>9</sub>	60,8	1,10 <sub>4</sub>	50,0	11,0 <sub>1</sub>	3,7 <sub>9</sub>
220	89,09	87,7 <sub>6</sub>	65,2	1,12 <sub>0</sub>	49,7	16,5 <sub>6</sub>	3,1 <sub>0</sub>
230	101,51	99,8 <sub>9</sub>	70,4	1,13 <sub>7</sub>	49,3	23,5 <sub>4</sub>	2,7 <sub>0</sub>
240	132,56	130,6 <sub>0</sub>	75,5	1,15 <sub>5</sub>	48,9	49,1 <sub>5</sub>	1,5 <sub>4</sub>
250	179,13	177,3 <sub>0</sub>	80,8	1,17 <sub>7</sub>	48,5	90,5 <sub>5</sub>	—
265	105,57	105,1 <sub>5</sub>	89,0	1,32 <sub>0</sub>	45,9	10,2 <sub>0</sub>	2,3 <sub>4</sub>
270	107,48	107,0 <sub>4</sub>	90,9	1,32 <sub>3</sub>	45,8	10,1 <sub>9</sub>	2,2 <sub>3</sub>
280	112,26	111,8 <sub>0</sub>	96,4	1,32 <sub>5</sub>	45,7	9,4 <sub>5</sub>	2,6 <sub>1</sub>
290	117,03	116,3 <sub>2</sub>	101,3	1,37 <sub>0</sub>	45,0	9,0 <sub>7</sub>	2,8 <sub>6</sub>

Примечание:  $\chi_S$  рассчитано для поликристаллических образцов

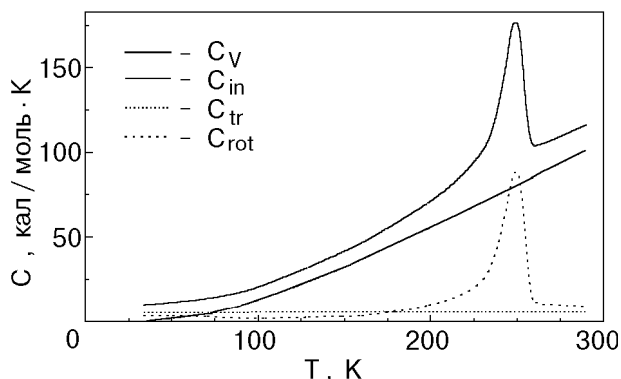


Рис. 2. Изменение с температурой внутримолекулярного  $C_{in}$ , вращательного  $C_{rot}$  и трансляционного  $C_{tr}$  вкладов в теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  фуллерита  $C_{60}$ .

не отражается существенным образом на проводимых нами оценках (см. обсуждение ниже).

Для проведения полного анализа теплоемкости и выделения вкладов разного типа в термодинамические свойства были использованы наиболее надежные литературные данные о теплоемкости при постоянном давлении  $C_P$  [17,18], по которым рассчитывалась теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ :

$$C_V = C_P - \beta^2 VT / \chi_T, \quad (2)$$

где  $\beta$  — коэффициент объемного теплового расширения;  $V$  — молярный объем;  $\chi_T$  — изотермическая сжимаемость:

$$\chi_T = \chi_S + \beta^2 VT / C_P. \quad (3)$$

Легко показать, что во всем температурном интервале  $\Delta\chi = \chi_T - \chi_S$  изменяется всего от 0,8% (при 40 К) до 0,6% (при 290 К), что дает возможность использовать в (2) любую из сжимаемостей практически без увеличения погрешности вычисления  $C_V$ . Рассчитанные в соответствии с выражением (2) значения теплоемкости при постоянном объеме представлены в табл. 2 и на рис. 2. Видно, что разность  $\Delta C = C_P - C_V$  сравнима с ошибкой вычисления  $C_V$  и существенно меньше абсолютных значений теплоемкости  $C_P$  (или  $C_V$ ), вследствие чего мало влияет на результаты разделения вкладов в теплоемкость. Отметим, что в отличие от классических простейших молекулярных

кристаллов полученная разность  $(C_P - C_V)$  для фуллерита  $C_{60}$  мала даже при высоких температурах, однако в несколько раз превышает погрешность ее определения. Основная причина малости  $(C_P - C_V)$  обусловлена величиной коэффициентов теплового расширения, которые по крайней мере на порядок ниже значений, характерных для молекулярных кристаллов [72].

В рассматриваемой области температур теплоемкость при постоянном объеме в предположении аддитивности вкладов может быть представлена в виде

$$C_V = C_{rot} + C_{tr} + C_{in}, \quad (4)$$

где отдельные члены в правой части соответствуют последовательно вращательным, трансляционным и внутримолекулярным степеням свободы. Вращательная теплоемкость  $C_{rot}$  получена выделением из общей теплоемкости  $C_V$  хорошо определяемых трансляционного  $C_{tr}$  и внутримолекулярного  $C_{in}$  вкладов. По данным [60], решеточные и внутримолекулярные моды разделены большой щелью (порядка 22 мэВ), что позволило авторам [60] использовать в расчетах низкотемпературных термодинамических свойств кристаллов  $C_{60}$  приближение жестких молекул.

Довольно подробный анализ теплоемкости  $C_{60}$  при низких температурах впервые был проведен в работе [20]. Было показано, что в области температур 1,4–20 К теплоемкость может быть удовлетворительно описана суммой трех типов вкладов: трансляционными (модель Дебая), либрационными (модель Эйнштейна) колебаниями молекул  $C_{60}$  и линейным вкладом, появляющимся из-за наличия в кристаллах двухуровневых состояний, подобных наблюдаемым в стеклах. Фононная часть теплоемкости  $C_{60}$  была описана в разных вариантах — с использованием двух ( $\Theta_{D1} = 49$  К и  $\Theta_{D2} = 67$  К) или одной ( $\Theta_D = 74$  К) характеристической температуры Дебая [20]. Величина  $\Theta_D = 50$  К получена при анализе теплоемкости в [18,19]. В то же время в ряде других работ приводятся гораздо более высокие значения характеристической дебаевской температуры. Так, по данным [21],  $\Theta_D = 80$  К. Оценки, проведенные по результатам исследования упругих свойств монокристаллов

\* При анализе авторами [25] собственных измерений теплоемкости кристаллических экстрактов  $C_{60}/C_{70}$  в интервале 4–10 К получено даже более высокое значение  $\Theta_D$ , равное 188 К.

ультразвуковым методом, дают при комнатной температуре  $\Theta_D = 66$  [69] и  $100$  [73] К\*. Столь большой разброс данных о фоновой характеристической температуре связан не столько с неточностью измерений теплоемкости, сколько с неопределенностью выбора температурного интервала для выделения зависимости  $AT^3$  из общей теплоемкости  $C_p$  и в этой связи с большими погрешностями разделения «стекольного» и фонового вкладов. Кроме того, возможной причиной большого разброса в определении  $\Theta_D$  может быть различие чистоты исследованных образцов. Так, известно [74], что примеси молекул  $C_{70}$  оказывают значительное влияние на температуру  $T_c$  фазового перехода в  $C_{60}$ , линейно понижая ее с интенсивностью  $5$  К на процент примеси. Мы предполагаем, что столь высокое значение  $\Theta_D$  в [25] обусловлено, скорее всего, наличием в образцах примеси  $C_{70}$ . Согласно [21], для чистого фуллерита  $C_{60}$  кубическая температурная зависимость теплоемкости наиболее ярко проявляется при  $T < 1$  К, в то время как анализ фоновой теплоемкости в большинстве работ обычно проводился при температурах выше  $4,2$  К.

Для выделения фоновой составляющей теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  нами рассчитана дебаевская температура по данным о скоростях продольного и поперечного звука и молярных объемах с использованием известного выражения для нулевой дебаевской температуры [75]:

$$\Theta_D^{(0)} = \frac{h}{k} (9N/4\pi V)^{1/3} (v_l^{-3} + 2v_t^{-3})^{-1/3}, \quad (5)$$

где  $h$ ,  $k$  — постоянные Планка и Больцмана;  $N$  — число Авогадро. Для расчета были использованы значения скоростей звука и молярных объемов, приведенные в табл. 1. Предельное значение нулевой дебаевской температуры (при  $T = 0$  К) оказалось равным  $\Theta_D^{(0)} = 55,4$  К.

Изменение  $\Theta_D^{(0)}$  с температурой (табл. 1) было учтено при расчете решеточного вклада в теплоемкость  $C_{tr}$ , обусловленного трансляционными колебаниями молекул  $C_{60}$ . Из полученных результатов следует, что фоновая часть теплоемкости при  $T > 30$  К очень слабо изменяется с температурой и составляет  $5,62$  кал/(моль·К) при  $30$  К и  $5,94$  кал/(моль·К) при комнатной температуре. Следовательно, решеточная теплоемкость фуллерита  $C_{60}$  уже при достаточно низких температурах практически достигает своего

высокотемпературного предела  $C_{tr} = 3R$  ( $R$  — газовая постоянная).

В рассматриваемой области температур, особенно в ее высокотемпературной части, для веществ, образованных большими молекулами типа фуллерена, может быть существенным вклад в теплоемкость внутримолекулярных колебаний  $C_{in}$ . Спектр внутримолекулярных колебаний  $C_{60}$  содержит большое количество (174) оптических частот [76–78]. Для анализа  $C_{in}$  нами использованы экспериментально наблюдаемые при температуре  $40$  К в рамановских и инфракрасных спектрах значения нижайших частот, выраженные в  $\text{см}^{-1}$ :  $272$  (5),  $433$  (5),  $496$  (1),  $533$  (3),  $567$  (3),  $709$  (5),  $772$  (5),  $1099$  (5),  $1252$  (5),  $1425$  (5) и  $1575$  (5) (в скобках приведена кратность вырождения), которые вносят заметный (не менее  $0,5$  кал/(моль·К)) вклад в теплоемкость  $C_{in}$ . Изменение частот с температурой и их скачок при фазовом переходе при  $260$  К для ряда частот были учтены, по данным работы [78], а для остальных частот взяты со среднестатистическими значениями температурного градиента и скачка при переходе. Обратим внимание на высокую гармоничность внутримолекулярных мод (комбинированные частоты с высокой точностью совпадают с суммой соответствующих фундаментальных частот) и их слабую связь с решеткой (слабая температурная зависимость). Расчеты теплоемкости  $C_{in}$  проведены в эйнштейновском приближении с учетом вырождения для каждой из указанных выше оптических мод. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 2. Температурная зависимость составляющей теплоемкости  $C_{in}$ , как и следовало ожидать, не претерпевает существенных изменений в области ориентационного фазового перехода. Обратим внимание на то обстоятельство, что внутримолекулярные колебания вносят заметный вклад в общую теплоемкость, который выше  $100$  К нарастает почти линейно, а в высокотемпературной фазе является основным. В то же время вращательная составляющая теплоемкости  $C_{rot}$  заметно возрастает при приближении к температуре фазового перехода и затем резко уменьшается в высокотемпературной фазе. Быстрое нарастание  $C_{rot}$  при температурах выше  $\sim 200$  К связано с интенсификацией процессов ориентационного разупорядочения молекул. Аналогичное поведение вращательной составляющей теплоемкости в области ориентационных фазовых переходов является

характерным также и для других молекулярных кристаллов [72,79].

В подавляющем большинстве работ, в которых затрагивается вопрос о динамике решетки фуллерита  $C_{60}$ , подчеркивается, что выше точки высокотемпературного фазового перехода молекулы  $C_{60}$  становятся ориентационно разупорядоченными и свободно вращаются. В такой ситуации нужно ожидать, что  $C_{rot}$  должно быть меньше либо равно  $3/2 R$  ( $\sim 3$  кал/(моль·К)), что является классическим пределом для трехмерного ротатора. Однако результаты проведенного анализа теплоемкости свидетельствуют о том, что вращательное движение молекул фуллерена  $C_{60}$  в ГЦК фазе существенно заторможено. Величина вращательной теплоемкости при  $T > T_c$  заметно выше  $3R$  и уменьшается в интервале температур 260–300 К от 10,2 до 8,9 кал/(моль·К). Эти данные свидетельствуют о наличии коллективных предпереходных явлений и о существенной скоррелированности вращательного движения молекул фуллерита. В этой связи необходимо отметить, что аналогичный результат без его детального анализа был фактически получен в работе [19], в которой представлена температурная зависимость  $(C_p - C_{in})$ . Для высокотемпературной фазы были найдены величины, которые в пределах их определения соответствуют нашим значениям  $(C_{tr} + C_{rot})$ . В пользу вывода о сильной заторможенности вращательного движения молекул в высокотемпературной фазе  $C_{60}$  свидетельствуют также данные исследований инфракрасных спектров [33], согласно которым некоторые из низкочастотных либрационных мод сохраняются при нагреве образцов выше температуры  $T_c$  ориентационного фазового перехода вплоть до 300 К. Свидетельство о сильной корреляции вращательного движения молекул  $C_{60}$  в ГЦК фазе получено также при изучении неупругого рассеяния рентгеновских лучей [5].

### Параметры Грюнайзена

Анализ динамики решетки в гармоническом приближении показывает, что колебания частиц у дна параболической потенциальной ямы не влияют на значения силовых констант кристалла и на частоты  $\omega_i$  колебаний частиц. В этом случае тепловое расширение твердого тела должно быть равно нулю. В реальной действительности колебания ангармоничны. Ангармонизм решеточных колебаний и его рост с повышением

температуры приводят к заметной зависимости силовых констант (и частот колебаний) от расстояния между частицами (объема кристалла). Мерой ангармоничности решеточных колебаний может служить параметр Грюнайзена, определяемый как

$$\gamma_i = -d \ln \omega_i / d \ln V, \quad (6)$$

где  $\omega_i$  — частота моды  $i$ .

В термодинамике постоянная Грюнайзена связывает основные термодинамические характеристики вещества и может быть рассчитана по соответствующим экспериментальным данным:

$$\gamma = \beta V / \chi_T C_V. \quad (7)$$

Для атомарных кристаллов (кристаллы инертных газов), динамика решетки которых определяется только фоннными колебаниями, величина параметра Грюнайзена в широком интервале температур постоянна и в среднем равна  $2,7 \pm 0,3$  [80]. Близкие к этому значению величины  $\gamma = 2,2 - 2,9$  наблюдаются и для большинства простейших молекулярных кристаллов [72,79] при низких температурах и вдали от фазовых переходов, где влияние либрационной подсистемы и корреляционных эффектов мало. Величины  $\gamma_{libr}$ , характеризующие ангармонизм либрационных колебаний, для простейших молекулярных кристаллов типа азота несколько ниже значений  $\gamma_{trans}$  и для разных веществ колеблются в пределах 1,6–1,9. Определение  $\gamma_{libr}$  обычно основано на прямых экспериментальных данных о зависимости либрационных частот от температуры с использованием соотношения (6).

До настоящей работы определение постоянной Грюнайзена для кристаллов фуллерита  $C_{60}$  проводилось в работах [43,70,81,82]. Кроме того, авторами [83,84] на базе данных о рамановских и инфракрасных исследованиях оценены значения  $\gamma$  для внутримолекулярных колебаний и получены весьма малые величины порядка 0,04–0,09, что может свидетельствовать о высокой гармоничности внутримолекулярных колебаний молекул  $C_{60}$  при возбуждении первых уровней всех низколежащих частот.

Наиболее подробный анализ констант Грюнайзена и их температурных зависимостей выполнен в работе [82], в которой последовательно рассчитаны общая постоянная Грюнайзена  $\gamma$ , характеризующая все три типа колебаний (трансляционные, либрационные и



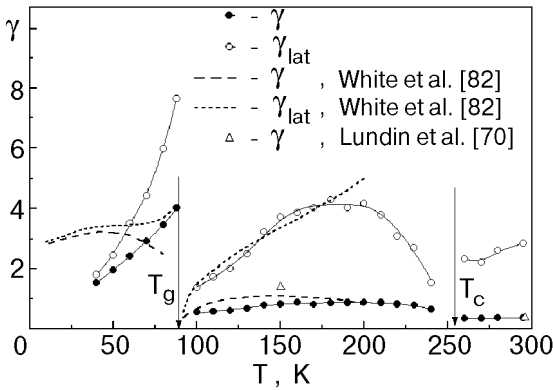


Рис. 3. Влияние температуры на общую  $\gamma$  и решеточную  $\gamma_{lat}$  постоянные Грюнайзена фуллерита  $C_{60}$ , по данным настоящей работы и результатам анализа, проведенного в [70, 82].

внутримолекулярные),  $\gamma_{lat}$ , относящаяся одновременно к трансляционным и либрационным модам, и, наконец,  $\gamma_{tr}$ . При расчете [82] было использовано не совсем корректное допущение о малости вклада либрационной подсистемы в тепловое расширение  $C_{60}$ . Такое допущение вполне справедливо только при достаточно низких температурах ( $T < 30$  К), тогда как при высоких температурах этот вклад может составлять заметную часть или даже превышать вклад трансляционной подсистемы. Поэтому результаты [82] в дальнейшем не будут приниматься во внимание. Данные о температурной зависимости общей  $\gamma$  были также получены нами для образцов фуллерита  $C_{60}$  разной чистоты [85]. Надо отметить, однако, что полученные в [82,85] значения  $\gamma$  по величине не соответствуют постоянной Грюнайзена, характеризующей ангармонизм решеточных колебаний, особенно в области температур, где уже заметным становится вклад в теплоемкость  $C_V$  внутримолекулярных колебаний (составляющая теплоемкости  $C_{in}$ , рис. 2). В этой области температур  $\gamma$ , рассчитанные по экспериментальным данным о  $\beta$ ,  $V$ ,  $C_V$  и  $\chi_T$ , имеют значения, сильно заниженные по сравнению с характерными для одноатомных кристаллов, поскольку вклад внутримолекулярных колебаний в объем решетки и тепловое расширение практически отсутствует, а в теплоемкость уже достаточно велик и нарастает с повышением температуры. Следовательно, для определения постоянной Грюнайзена, которая соответствует только трансляционным колебаниям, необходимо использовать чисто решеточные характеристики.

В соответствии с выражением (7) мы провели расчеты эффективной постоянной Грюнайзена  $\gamma_{lat}$ , определяемой только частотами фононных и вращательных колебаний молекул, в области 30–300 К. При этом использовались значения коэффициентов теплового расширения  $\beta$ , рентгеновской плотности  $\rho$ , молярных объемов  $V$ , изотермической сжимаемости  $\chi_T$  и теплоемкости  $C_V$  для чистого фуллерита  $C_{60}$ , приведенные в табл. 1 и 2. Причем для расчета  $\gamma_{lat}$  принималась во внимание только та часть теплоемкости  $C_V$ , которая обусловлена фононной и вращательной подсистемами фуллерита  $C_{60}$  (см. табл. 2 и рис. 2).

Результаты определения постоянной Грюнайзена  $\gamma_{lat}$  представлены в табл. 2 и вместе с общей  $\gamma$  на рис. 3. Здесь же для сравнения приведены данные работ [70,82]. Видно, что в области температур  $T < 70$  К, где вклад в теплоемкость внутримолекулярных колебаний еще мал, наши значения  $\gamma$  и  $\gamma_{lat}$  близки, но в отличие от данных [82] почти линейно уменьшаются с понижением температуры. Последнее обусловлено различиями в величине коэффициентов теплового расширения и характере их температурной зависимости, полученных нами и в работе [42], поскольку данные [42] были использованы в расчетах [82]. В области  $T > 100$  К различие  $\gamma$  и  $\gamma_{lat}$  велико в широком интервале температур 120–230 К. При этом значения общего параметра  $\gamma$  близки к 1,0 и почти отсутствует его температурная зависимость, а  $\gamma_{lat}$  достигает величины  $\approx 4,0$ . В высокотемпературной фазе общая  $\gamma$  мала по величине ( $< 0,5$ ) и практически постоянна вплоть до 300 К, в то время как  $\gamma_{lat}$  имеет слабую температурную зависимость и при комнатной температуре равна 2,86. Это значение близко к верхней границе интервала величин  $\gamma$ , характерных для разупорядоченных фаз простейших молекулярных кристаллов (дисперсия  $\gamma$  приведена выше). Как видно на рис. 3, в интервале температур 100–300 К наблюдается хорошее согласие полученных нами значений  $\gamma$ ,  $\gamma_{lat}$  и данных в [70,82].

При расчетах  $\gamma_{lat}$  в области существования ориентационно упорядоченной фазы выше температур формирования стекольного состояния  $T_g < T < T_c$  необходимо иметь в виду, что изменение объема кристалла фуллерита  $C_{60}$ , как справедливо было отмечено в [82], определяется не только ангармонизмом трансляционных и либрационных колебаний молекул, но и непостоянством состава пентагональных и

гексагональных конфигураций молекул. Увеличение в кристалле содержания имеющей меньший объем гексагональной компоненты с ростом температуры приводит к занижению истинных коэффициентов теплового расширения, а следовательно, и величин  $\gamma_{\text{lat}}$ . Этим эффектом, как считают авторы [82], объясняется тот факт, что dilatометрические коэффициенты теплового расширения [42] в области ориентационного стекла с «замороженной» концентрацией гексагональной компоненты заметно больше, чем при температурах выше  $T_g$  (температуры стеклования). Зная температурную зависимость состава ориентационных конфигураций, можно было бы попытаться выделить соответствующий вклад в объем и тепловое расширение фуллерита. Однако проблема определения постоянных Грюнайзена этим полностью не исчерпывается, поскольку изменение состава ориентационных конфигураций в кристаллах, по-видимому, оказывает также влияние на сжимаемость и теплоемкость. В итоге напрашивается вывод, что без детального рассмотрения и полного учета всех указанных выше факторов невозможно даже качественно предсказать знак ожидаемого изменения  $\gamma_{\text{lat}}$  и его температурное поведение; другими словами, для этого необходимо учитывать в расчетах термодинамические характеристики, определяемые только трансляционным и вращательным движением.

Обращает на себя внимание различие полученных нами и в [82] температурных зависимостей  $\gamma_{\text{lat}}$  в интервале температур  $T_g < T < T_c$  (см. рис. 3). Непрерывное возрастание  $\gamma_{\text{lat}}$  в [82], как нам представляется, можно объяснить тем, что авторами были использованы значения вращательной составляющей теплоемкости, рассчитанные по модели Эйнштейна для трехмерного осциллятора с характеристической температурой  $\Theta_E = 46$  К без учета процессов разупорядочения и корреляционных эффектов. В рассматриваемой области температур определенная таким образом  $C_{\text{lib}}$  достигает своего высокотемпературного постоянного значения  $3R$ , а температурное изменение  $\gamma_{\text{lat}}$  определяется в основном непрерывным ростом объема кристалла и коэффициентов его теплового расширения. В этой связи нам представляются более соответствующими реальности значения  $\gamma_{\text{lat}}$ , полученные в настоящей работе.

Dilatометрические измерения теплового расширения в [43] позволили проследить тенденцию изменения постоянной Грюнайзена

при  $T \rightarrow 0$  К. В результате проведенных расчетов показано, что величины  $\gamma$  при температурах выше гелиевой имеют почти постоянную величину, близкую к значениям в [82] и равную в среднем 3,4. При  $T < 4,2$  К наблюдается катастрофическое падение  $\gamma$ , которое при температурах ниже 3,4 К переводит  $\gamma$  в область больших по величине (несколько десятков) отрицательных значений. Этот эффект, как и отрицательное тепловое расширение кристаллов, авторы [43] считают обязанным наличию в энергетическом спектре фуллерита системы туннельных уровней, природа которых до конца в настоящее время неясна.

### Заключение

Полученные в широкой области температур надежные экспериментальные данные о параметрах решетки, плотности, молярных объемах позволили с достаточно высокой точностью определить рентгеновские коэффициенты теплового расширения чистого фуллерита  $C_{60}$ . В большей части исследованного температурного интервала, за исключением узких областей, непосредственно примыкающих к точкам фазовых переходов, полученные результаты находятся в хорошем согласии с измерениями теплового расширения монокристаллов  $C_{60}$  dilatометрическим методом [42] и с данными нейтронографических исследований [10]. Сведения о тепловом расширении были использованы для анализа практически всей совокупности термодинамических свойств: теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$ , сжимаемости  $\chi_S$ , температуры Дебая  $\Theta_D^{(0)}$ , общей  $\gamma$  и решеточной  $\gamma_{\text{lat}}$  постоянных Грюнайзена. Нами впервые проведен последовательный и наиболее полный расчет внутримолекулярной теплоемкости  $C_{\text{in}}$  с учетом полного набора зависящих от температуры внутримолекулярных собственных частот, вклад которых в теплоемкость при комнатной температуре составляет не менее 0,5 кал/(моль·К). Показано, что внутримолекулярные колебания существенно влияют на общую теплоемкость  $C_V$  уже при  $T \approx 100$  К, а в высокотемпературной фазе их вклад является определяющим. В предположении аддитивности составляющих теплоемкости  $C_V$  проведено относительно надежное выделение фононного  $C_{\text{tr}}$  и вращательного  $C_{\text{rot}}$  вкладов. Фононная теплоемкость рассчитывалась по модели Дебая с использованием определенной по скоростям звука нулевой дебаевской

температуры, равной  $\Theta_D^{(0)} = 55,4$  К. Оказалось, что во всем интервале температур (30–293 К)  $C_{tr}$  практически постоянна и соответствует своему высокотемпературному пределу  $3R$  ( $R$  — газовая постоянная). Следует отметить, что в высокотемпературной фазе общий параметр Грюнайзена  $\gamma$  также оказался постоянным, в то время как его парциальная составляющая  $\gamma_{lat}$  имеет слабую температурную зависимость и при комнатной температуре равна 2,86. Это значение хорошо согласуется с величинами параметра Грюнайзена, характерными для полностью разупорядоченных фаз простейших молекулярных кристаллов.

Проведенный анализ вращательной составляющей теплоемкости позволил продвинуться в понимании природы ориентационно разупорядоченной фазы фуллерита  $C_{60}$ . Из полученных результатов следует, что молекулы  $C_{60}$  в высокотемпературной фазе статистически ориентационно разупорядочены, но их вращательное движение, особенно вблизи фазового перехода порядок — беспорядок, существенно заторможено. Это заключение подтверждается экспериментальным наблюдением при комнатной температуре либрационных полос [33].

Продемонстрированная в настоящей работе возможность описания термодинамических свойств ориентационно упорядоченной и разупорядоченной фаз кристалла  $C_{60}$  в рамках модели аддитивных вкладов трансляционной и вращательной подсистем указывает на то, что деформация решеточного спектра фуллерита, обусловленная либрон-фононным взаимодействием, невелика при температурах ниже комнатной, по крайней мере, если речь идет о термодинамических характеристиках. Этот вывод соответствует результатам теоретического анализа спектров фуллерита  $C_{60}$  [60] и также является справедливым для большинства простейших молекулярных кристаллов.

Авторы выражают признательность Р. С. Руоффу за предоставленный особо чистый фуллерит, использовавшийся в наших экспериментах, и В. Д. Надику за плодотворную дискуссию.

1. P. A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1333 (1992).
2. R. Moret, P. A. Albouy, V. Agafonov, R. Ceolin, D. Andre, A. Dworkin, H. Szwarc, C. Fabre, A. Rassat, A. Zahab, and P. Bernier, *J. Phys. (Paris)* **12**, 511 (1992).
3. R. Moret, S. Revy, and J. M. Godard, *J. Phys. (Paris)* **12**, 1699 (1992).
4. R. Moret, *Phys. Rev.* **B48**, 17619 (1993).

5. P. Lounois, S. Revy, and R. Moret, *Phys. Rev.* **B52**, 5414 (1995).
6. K. Sakaue, N. Toyoda, H. Kasatani, H. Terauchi, T. Arai, Y. Murakami, and H. Suematsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1237 (1994).
7. N. Toyoda, K. Sakaue, H. Terauchi, T. Arai, Y. Murakami, and H. Suematsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2025 (1994).
8. H. Kasatani, H. Terauchi, Y. Hamanaka, and S. Nakashima, *Phys. Rev.* **B47**, 4022 (1993).
9. G. B. M. Vaughan, Y. Chambre, and D. Dubois, *Europhys. Lett.* **31**, 525 (1995).
10. W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
11. W. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. London* **A442**, 129 (1993).
12. D. A. Neumann, I. R. D. Copley, R. L. Cappelletti, W. A. Kamitakahara, R. M. Lindstrom, K. M. Creegan, D. M. Cox, W. I. Romanov, N. Coustel, I. P. McCauley, Jr., N. C. A. Maliszewskyj, I. F. Fisher, and A. B. Smith III, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3808 (1991).
13. R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Commun.* **20**, 1423 (1990).
14. R. D. Jonson, G. Meijer, and D. S. Bethune, *J. Amer. Chem. Soc.* **112**, 8993 (1990).
15. R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija, and S. M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
16. R. Blinc, J. Seliger, J. Dolinsek, and D. Arcon, *Phys. Rev.* **B49**, 4993 (1994).
17. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn, J. R. Salem, and D. S. Bethune, *Science* **255**, 1235 (1992).
18. T. Atake, T. Tanaka, H. K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, I. Ikamoto, and Y. Ashiba, *Physica C* **185–189**, 427 (1992).
19. T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, K. Kikuchi, K. Saito, S. Suzuki, Y. Ashiba, and I. Ikamoto, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 321 (1992).
20. W. P. Beyermann, M. F. Hundley, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2046 (1992).
21. J. R. Olson, K. A. Topp, and R. O. Pohl, *Science* **259**, 1145 (1993).
22. K. V. Devdhasan, D. V. Natrajan, J. Janaki, V. S. Sastry, Y. Hariharan, S. Sundar, A. Bharathi, M. C. Valsakumar, and T. S. Radhakrishnan, *Solid State Commun.* **92**, 715 (1994).
23. S. P. Tewari, P. Silotia, and K. Bera, *Solid State Commun.* **107**, 129 (1998).
24. T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahan, C. Fabre, A. Rassat, and A. Dworkin, *Solid State Commun.* **83**, 711 (1992).
25. E. Grevei, B. Nysten, M. Cassan, A. Demain, and J. P. Issi, *Solid State Commun.* **85**, 73 (1993).
26. R. Satio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B49**, 2143 (1994).
27. V. Sridharan, K. V. Devadhasan, D. V. Natarajan, C. S. Sundar, J. Janaki, V. S. Sastry, Y. Hariharan, and T. S. Radhakrishnan, *Solid State Commun.* **108**, 393 (1998).
28. М. А. Иванов, В. М. Локтев, *ФНТ* **19**, 618 (1993).
29. В. М. Егоров, В. В. Шпейзман, И. Н. Кременская, *Письма в ЖТФ* **19**, 49 (1993).
30. В. М. Егоров, И. Н. Кременская, Б. И. Смирнов, В. В. Шпейзман, *ФТТ* **37**, 3493 (1995).
31. P. M. H. van Loosdrecht, P. J. M. van Bentum, M. A. Verheijen, and G. Meijr, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 578 (1992).
32. M. Matus and H. Kuzmany, *Appl. Phys.* **A56**, 241 (1993).

33. G. Kato, C. Yokomizo, H. Omata, M. Sato, T. Ishii, and K. Nagasaka, *Solid State Commun.* **93**, 801 (1995).
34. W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. R. M. Walton, *Nature (London)* **353**, 147 (1991).
35. D. A. Neumann, J. R. D. Copley, W. A. Cappeletti, W. A. Kamitakahara, R. M. Lindstrom, K. M. Creegan, D. M. Cox, W. J. Romanow, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr., N. C. Maliszewskyj, J. E. Fisher, and A. B. Smith III, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3808 (1991).
36. L. Pintschovius, B. Renker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplot, M. Galuska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2662 (1992).
37. D. A. Neumann, J. R. D. Copley, W. A. Kamitakahara, J. J. Rush, W. A. Cappeletti, N. Coustel, J. P. McCauley, Jr., J. E. Fisher, A. B. Smith III, K. M. Creegan, and D. M. Cox, *J. Chem. Phys.* **96**, 8631 (1992).
38. C. Coulombeau, H. Jobic, P. Bernier, C. Fabre, D. Schutz, and A. Rassat, *J. Phys. Chem.* **96**, 12731 (1992).
39. V. P. Dravid, S. Liu, and M. M. Kappes, *Chem Phys. Lett.* **185**, 75 (1991).
40. G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. A. Verheijen, P. H. M. van Loosdrecht, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1065 (1992).
41. A. T. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко, *ФДТ* **23**, 854 (1997).
42. F. Gugenberger, R. Held, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuhl, M. Galuska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
43. A. N. Aleksandrovskii, V. B. Esel'son, V. G. Manzhelii, A. V. Soldatov, B. Sundqvist, and B. G. Udovidchenko, *ФДТ* **23**, 1256 (1997).
44. C. Meingast and F. Gugenberger, *Mod. Phys. Lett.* **B7**, 1703 (1993).
45. С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, Н. А. Аксенова, Р. С. Руофф, *ФДТ* **23**, 338 (1997).
46. Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, В. Г. Лирцман, Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, Р. С. Руофф, *ФДТ* **21**, 465 (1995).
47. A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, and N. A. Aksenova, *Czech. J. Phys.* **46**, 2713 (1996).
48. A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, and N. A. Aksenova, 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 (1997), 5, 476.
49. J. E. Fisher and R. A. Heiney, *J. Phys. Chem.* **54**, 1725 (1993).
50. J. Li, S. Komiya, T. Tamura, C. Nagasaki, J. Kihara, K. Kishio, and K. Kitazawa, *Physica C* **195**, 205 (1992).
51. J. D. Axe, S. C. Moss, and D. A. Neumann, in: *Solid State Physics*, H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.), Acad. Press, New York (1994), 48, p. 150.
52. X. D. Shi, A. R. Kortan, J. M. Williams, A. M. Kini, B. M. Savall, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
53. H. Yamagushi, T. Yamagushi, S. Kagoshima, T. Masumi, J. Li, and K. Kishio, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 527 (1995).
54. D. C. Heberlein and E. D. Adams, *J. Low Temp. Phys.* **3**, 115 (1970).
55. А. Н. Александровский, В. Б. Кокшенев, В. Г. Манжелий, А. М. Толкачев, *ФДТ* **4**, 915 (1978).
56. A. N. Aleksandrovskii, V. G. Manzhelii, V. B. Esel'son, and B. G. Udovidchenko, *J. Low Temp. Phys.* **108**, 279 (1997).
57. Ю. А. Фрейман, *ФДТ* **9**, 657 (1983).
58. X. - P. Li, J. P. Lu, and R. M. Martin, *Phys. Rev.* **B46**, 4301 (1992).
59. Л. Н. Якуб, *ФДТ* **19**, 726 (1993).
60. J. Yu, L. Bi, R. V. Kalia, and P. Vashishta, *Phys. Rev.* **B49**, 5008 (1994).
61. T. Yildirim and A. B. Harris, *Phys. Rev.* **B46**, 7878 (1992).
62. V. I. Zubov, N. P. Tretiakov, J. N. Teixeira Rabelo, and J. F. Sanchez Ortiz, *Phys. Lett.* **A194**, 223 (1994).
63. В. Д. Нацик, А. В. Подольский, *ФДТ* **24**, 689 (1998).
64. I. O. Bashkin, N. P. Kobelev, A. P. Moravskii, and Ya. M. Soifer, *Proc. Intern. Workshop: Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC-93)*, St.-Petersburg (1993), p. 54.
65. Н. П. Кобелев, А. П. Моравский, Я. М. Сойфер, И. О. Башкин, О. Г. Рыбченко, *ФДТ* **36**, 2732 (1994).
66. N. P. Kobelev, Ya. M. Soifer, I. O. Bashkin, A. F. Gurov, A. P. Moravskii, and O. G. Rybchenko, *Phys. Status Solidi* **B190**, 157 (1995).
67. Ya. M. Soifer, N. P. Kobelev, I. O. Bashkin, A. P. Moravskii, and E. G. Ponyatovsky, *J. Phys. (Paris)* **6**, Suppl. C8, 621 (1996).
68. Ya. M. Soifer and N. P. Kobelev, *Mol. Mat.* **7**, 267 (1996).
69. Н. П. Кобелев, Р. К. Николаев, Я. М. Сойфер, С. С. Хасанов, *ФДТ* **40**, 173 (1998).
70. A. Lundin, B. Sundqvist, P. Skoglund, A. Fransson, and S. Pettersson, *Solid State Commun.* **84**, 879 (1992).
71. A. Lundin and B. Sundqvist, *Europhys. Lett.* **27**, 463 (1994).
72. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова Думка, Киев (1983).
73. S. Hoen, N. G. Chopra, X. - D. Xiang, R. Mostovoy, J. Hou, W. A. Vareka, and A. Zettl, *Phys. Rev.* **B46**, 12737 (1992).
74. D. Havlik, W. Schranz, M. Haluska, H. Kuzmany, and P. Rogl, *Solid State Commun.* **104**, 775 (1997).
75. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Физматгиз, М.-Л., (1963).
76. Z.-H. Dong, P. Zhou, J. M. Holden, and P. C. Eklund, *Phys. Rev.* **B48**, 2862 (1993).
77. J. L. Feldman, J. Q. Broughton, L. L. Boyer, D. E. Reich, and M. D. Kluge, *Phys. Rev.* **B46**, 12731 (1992).
78. P. M. H. van Loosdrecht, P. J. M. van Bentum, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1176 (1992).
79. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP Press, Woodbury NY (1996).
80. *Rare Gas Solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), Acad. Press Inc., London (1997), II.
81. L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.* **96**, 858 (1992).
82. M. A. White, C. Meingast, W. I. F. David, and T. Matsuo, *Solid State Commun.* **94**, 481 (1995).
83. S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, and H. E. Lorenzana, *Chem. Phys. Lett.* **188**, 163 (1992).
84. K. Aoki, H. Yamawaki, Y. Kakudata, M. Yoshida, S. Usuba, M. Yokoi, S. Fujiwara, Y. Bae, R. Malhotra, and D. Lorens, *J. Phys. Chem.* **95**, 9037 (1991).
85. 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

**Analysis of thermodynamic properties of  
fullerite C<sub>60</sub>**

**N. A. Aksenova, A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov,  
and M. A. Strzhemechny**

The powder x-ray studies were performed to determine thermal expansion coefficients and molar volumes of pure fullerite C<sub>60</sub> over the temperature range 30–293 K. The data are in good agreement

with dilatometric and neutron-scattering data. The data on thermal expansion are used to analyze the constant-volume heat capacity. The heat capacity due to intramolecular modes is consistently and accurately calculated. The rotational heat capacity is obtained by subtracting the intramolecular and phonon contributions from the total  $C_V$ . The phonon contribution is evaluated using the Debye model ( $\Theta_D^{(0)} = 55.4$  K) calculated from the known sound velocities. The general and partial Grüneisen parameters are calculated as a function of temperature. The results obtained give evidence that the rotations of C<sub>60</sub> molecules in the high-temperature phase are strongly hindered and intercorrelated.