

Теория ориентационной релаксации в низкотемпературной фазе фуллерита C_{60}

В. Д. Нацик, А. В. Подольский

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

Статья поступила в редакцию 25 февраля 1998 г., после переработки 23 марта 1998 г.

Предложена микроскопическая детализация широко используемой для описания низкотемпературной фазы фуллерита C_{60} феноменологической модели двухъямных ориентационных состояний — пентагонной и гексагонной конфигураций молекул. Получены простое кинетическое уравнение и совокупность термодинамических соотношений, связывающие между собой деформацию кристаллической решетки, концентрацию ориентационных возбуждений молекул и температуру. С единых позиций описаны основные физические свойства низкотемпературной фазы: ориентационное стеклование, теплоемкость, тепловое расширение, реологические свойства и затухание упругих колебаний. Выводы теории сопоставлены с экспериментальными данными и получены эмпирические оценки для параметров двухъямных состояний и решеточно-ориентационного взаимодействия. Показано, что большая величина теплового расширения и акустического затухания выше температуры ориентационного стеклования фуллерита обусловлена интенсивным решеточно-ориентационным взаимодействием.

Запропоновано мікроскопічну деталізацію феноменологічної моделі двох'ямних орієнтаційних станів (пентагонної та гексагонної конфігурацій молекул), котра знайшла широке використання для опису низькотемпературної фази фуллерита C_{60} . Одержано просте кінетичне рівняння і сукупність термодинамічних співвідношень, що пов'язують між собою деформацію кристалічної ґратки, концентрацію орієнтаційних збуджень молекул і температуру. З єдиних позицій описано основні фізичні властивості низькотемпературної фази: орієнтаційне скловання, теплоємність, теплове розширення, реологічні властивості та поглинання пружних коливань. Висновки теорії співставлено з даними експерименту і одержано емпіричні оцінки для параметрів двох'ямних станів і ґратково-орієнтаційної взаємодії. Показано, що значна величина теплового розширення і акустичного поглинання вище температури орієнтаційного скловання фуллерита обумовлена інтенсивною ґратково-орієнтаційною взаємодією.

PACS: 62.20.-x, 62.80.+f, 62.40.+i, 65.40.-f

Введение

Исследования, выполненные на протяжении последних нескольких лет после синтеза в 1990 году кристаллического фуллерена C_{60} (фуллерита), показали, что структурные параметры, а также тепловые, акустические и механические характеристики этого кристалла в области низких температур имеют специфические особенности, обусловленные тепловым возбуждением вращательных степеней свободы молекул [1–11]. На качественном уровне эти особенности нашли объяснение в рамках феноменологических представлений о структурно-ориентационном фазовом переходе вблизи температуры 260 К и

двухъямных ориентационных состояниях в низкотемпературной фазе, получивших название пентагонной (p) и гексагонной (h) конфигураций [5]. Цель нашей работы — микроскопическая детализация феноменологических представлений о двухъямных ориентационных состояниях молекул и построение на этой основе простой кинетической теории, позволяющей с единых позиций описать особенности температурного поведения большинства физических свойств низкотемпературной фазы фуллерита C_{60} . Во избежание терминологических неоднозначностей и для более четкой формулировки задачи целесообразно кратко охарактеризовать

структурные особенности фуллерита, связанные с вращательными степенями свободы и ориентационными состояниями молекул.

Молекула фуллерена C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра: ее поверхность состоит из 12 пятиугольников, окаймленных одиночными ковалентными связями С–С, и 20 шестиугольников, окаймленных чередующимися одиночными С–С и двойными С=С связями. Среди большого набора осей симметрии молекулы имеется 10 осей третьего порядка, проходящих через центры диаметрально противоположных шестиугольников. Пятиугольным и шестиугольным конфигурациям электронных орбиталей и осям симметрии третьего порядка молекулы принадлежит существенная роль при классификации структурных состояний кристаллического фуллерена.

Образование кристалла из молекул C_{60} обеспечивается действием сил парного ван-дер-ваальсового (дисперсионного) взаимодействия, которые имеют значительную по величине нецентральную (зависящую от взаимной ориентации молекул) компоненту, обусловленную неоднородностью электронной плотности на поверхностях молекул. Фуллерит C_{60} существует в трех структурных модификациях, отличающихся степенью упорядочения ориентаций молекул. Критическая температура $T_c \approx 260$ К [4] разделяет две кристаллические модификации: высокотемпературную гранцентрированную кубическую (ГЦК) фазу и низкотемпературную простую кубическую (ПК) фазу. При $T > T_c$ благодаря тепловому возбуждению вращательных степеней свободы происходит хаотическое вращение молекул, которое эффективно «сглаживает» угловую зависимость потенциала парного межмолекулярного взаимодействия и обеспечивает энергетическую выгодность плотноупакованной ГЦК структуры. В области низких температур $T < T_c$ центры тяжести молекул также образуют решетку узлов ГЦК структуры, но их оси симметрии третьего порядка в результате возрастания роли нецентральной компоненты дисперсионных сил приобретают упорядоченные ориентации: ближайшие соседи разбиваются на симметрично эквивалентные группы по четыре молекулы в каждой (тетраэдры) с различными внутри группы ориентациями осей третьего порядка вдоль пространственных диагоналей элементарного куба (направления типа $\langle 111 \rangle$), а центры таких

тетраэдров образуют решетку узлов ПК структуры.

Вместе с тем ПК фаза обладает еще одной важной структурной особенностью — в ней существует частичный ориентационный беспорядок, связанный с возможностью заторможенных поворотов молекул вокруг упорядоченных осей между двумя энергетически неэквивалентными ориентационными конфигурациями — пентагональной (p) и гексагональной (h). Обе конфигурации соответствуют минимумам угловой зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия: более глубокий (глобальный) минимум достигается при сближении двойной связи молекулы с центром пятиугольника на поверхности соседней молекулы (p -конфигурация); менее глубокий (локальный) минимум имеет место при сближении двойной связи с центром шестиугольника на соседней молекуле (h -конфигурация). Различие в энергиях p - и h -конфигураций в расчете на одну межмолекулярную связь порядка 0,01 эВ, а разделяющий их энергетический барьер порядка 0,3 эВ [2,3,6], поэтому повороты молекул, т.е. переходы между этими конфигурациями, при умеренно низких температурах могут стимулироваться тепловыми флуктуациями. Таким образом, идеальной термодинамически равновесной структуре ПК фазы фуллерита C_{60} соответствуют p -конфигурации всех молекул, а h -конфигурации должны рассматриваться как термически возбужденные локальные ориентационные дефекты кристаллической структуры. Различные экспериментальные методы структурного анализа и теоретические оценки показывают, что в широком температурном интервале 90–260 К термодинамически равновесная относительная концентрация дефектных h -конфигураций имеет довольно большую величину порядка 20–40%, а термически активированные локальные переходы (повороты) между p - и h -конфигурациями происходят за времена порядка или меньше 10 с, т.е. быстро в масштабах лабораторного времени. Поэтому в указанной температурной области ориентационная подсистема ПК фазы может рассматриваться как своеобразная ориентационная жидкость (ОЖ). С другой стороны, при охлаждении фуллерита ниже $T_g \approx 90$ К термодинамическое равновесие между p - и h -конфигурациями не успевает устанавливаться за разумные лабораторные времена, что позволяет рассматривать ПК фазу в этих условиях как ориентационное стекло (ОС) с

относительной концентрацией замороженных дефектных h -конфигураций порядка 20%, а температуру T_g называть температурой ориентационного стеклования [4].

1. Физическая модель и кинетическое уравнение для описания ориентационной релаксации в ПК фазе

Описанной во введении ориентационной структуре ПК фазы фуллерита C_{60} можно сопоставить с некоторой долей условности энергетические состояния соседних молекул, показанные на рис. 1 [3–5,9]. Строго говоря, ориентационные состояния молекул и переходы между ними в кристалле имеют кооперативный характер, поэтому угол θ имеет смысл обобщенной координаты, описывающей локальную разориентацию соседних молекул. Микроскопическое обоснование возможности введения такой координаты при описании ориентационной динамики молекул в фуллерите C_{60} в настоящее время отсутствует. Тем не менее показанная на рис. 1 феноменологическая модель локальных «одночастичных» двухъямных состояний оказалась довольно конструктивной и позволяет построить адекватное эксперименту описание тепловых, акустических и механических свойств низкотемпературной ПК фазы фуллерита.

Отдельная элементарная ячейка фуллерита содержит 4 молекулы и каждая из них имеет 12 ближайших соседей, поэтому объемная концентрация N_0 парных межмолекулярных связей удовлетворяет соотношению $N_0 a^3 = 24$, где a

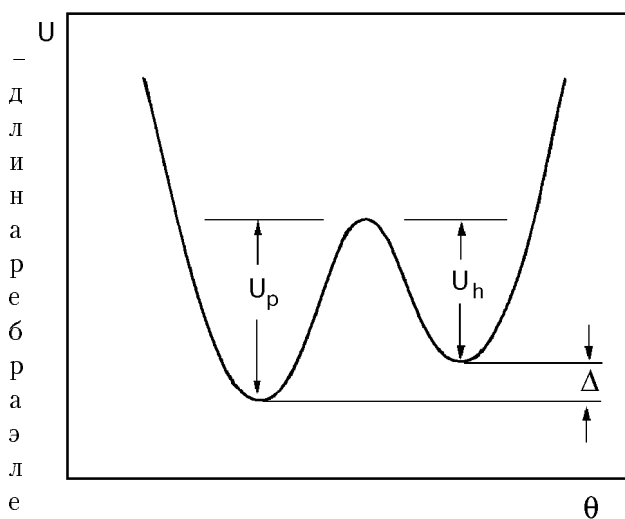


Рис. 1. Схематическое изображение двухъямного потенциала $eU(\theta)$, характеризующего зависимость энергии взаимодействия соседних молекул фуллерита от обобщенной угловой переменной.

рого куба. Поскольку каждая межмолекулярная связь может находиться в двух метастабильных состояниях, в рамках принятой модели можно также ввести мгновенные локальные концентрации $N_p(\mathbf{r}, t)$ и $N_h(\mathbf{r}, t)$ соответственно пентагонных и гексагонных конфигураций, удовлетворяющие уравнению баланса (закону сохранения)

$$N_p(\mathbf{r}, t) + N_h(\mathbf{r}, t) = N_0, \quad (1)$$

где пространственная координата \mathbf{r} определена с точностью до параметра решетки a .

Уточняя сформулированную выше модель двухъямных состояний, отметим, что ее использование подразумевает возможность выделения среди совокупности вращательных степеней свободы молекул кристаллического C_{60} набора однотипных независимых коллективных угловых переменных θ , число которых нормировано на параметр N_0 , а классическая динамика каждой из таких переменных определяется уравнением движения вида

$$I \frac{d^2}{dt^2} \theta = - \frac{d}{d\theta} U(\theta) + K_s(t). \quad (2)$$

Здесь I — соответствующий переменной θ эффективный момент инерции, а $K_s(t)$ — момент сил, описывающий взаимодействие выделенной степени свободы с остальными степенями свободы кристалла. Макроскопически большое количество остальных степеней свободы позволяет рассматривать их влияние на выделенную «частицу» с динамической переменной θ как действие некоторой эффективной среды (термостата), а функцию $K_s(t)$ считать сложным случайным процессом, статистические характеристики которого определяются состоянием теплового движения указанной среды.

Описанная выше феноменологическая модель позволяет при анализе ориентационной релаксации в ПК фазе фуллерита C_{60} воспользоваться результатами теории одномерного броуновского движения частицы в потенциальном рельефе сложной формы [12]. Будем считать, что среда (большинство степеней свободы кристалла) находится в состоянии термодинамического равновесия с температурой T и рассматривать только релаксационные процессы, обусловленные отклонением от равновесия динамической переменной θ . Тогда, согласно [12], для каждой из потенциальных ям, показанных на рис. 1, можно ввести среднее время τ_p или τ_h , за которое частица, вначале локализованная вблизи дна соответствующей

ямы, выходит из нее через барьер U_p или U_h под действием тепловых толчков со стороны среды. Для достаточно низких температур $kT \ll U_p$, U_h (k — постоянная Больцмана) эти времена определяются активационной формулой вида

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

Предэкспоненциальный фактор τ_0 в этой формуле в общем случае имеет довольно сложную структуру. Характерные значения τ_0 имеют величину порядка эффективного периода молекулярных либраций $2\pi(I/U_{p,h}'')^{1/2}$, где $U_{p,h}''$ — значение второй производной функции $U(\theta)$ вблизи дна соответствующей ямы; это означает, что, строго говоря, τ_0 имеет различные значения для пентагонной и гексагонной конфигурации. Кроме того, точные значения τ_0 зависят также и от характеристик среды — температуры кристалла и коэффициента вязкого трения, возникающего при учете связи молекулярных либраций с трансляционными колебаниями кристалла (фононами) и колебаниями атомного остова молекулы. Количественное описание таких зависимостей в рамках рассматриваемой феноменологической модели невозможно; можно только ожидать, что зависимость предэкспоненциального фактора $\tau_0^{(p,h)}$ от температуры и параметров потенциала $U(\theta)$ значительно слабее, чем зависимость, определяемая экспонентой. Поэтому в дальнейшем множитель $\tau_0^{(p,h)}$ в (3) будем считать константой, одинаковой для обеих конфигураций ($\tau_0^{(p)} \approx \tau_0^{(h)} = \tau_0 = \text{const}$), и рассматривать параметры U_p , U_h , $\Delta = U_p - U_h$, τ_0 как микроскопические характеристики рассматриваемой феноменологической модели.

Используя времена τ_p и τ_h и уравнение баланса (1), легко записать простое кинетическое уравнение, определяющее изменение во времени концентраций N_h или $N_p = N_0 - N_h$:

$$\frac{\partial}{\partial t} N_h = -\frac{N_h}{\tau_h} + \frac{N_0 - N_h}{\tau_p}. \quad (4)$$

Влияние ориентационных переходов в системе молекул на тепловые, акустические и механические свойства фуллерита в рамках рассматриваемой модели можно учесть, если дополнить эту модель еще несколькими соотношениями и параметрами, также имеющими микроскопический или полумикроскопический смысл. Для описания связи вращательных степеней свободы молекул с решеткой фуллерита

следует ввести добавки к параметрам двухъямного потенциала $U(\theta)$, обусловленные упругими деформациями решетки. Считая деформации малыми, в первом приближении можно пренебречь их влиянием на параметр τ_0 и ограничиться линейной аппроксимацией для зависимостей барьеров U_p и U_h от компонент симметричного тензора деформаций ϵ_{ik} :

$$U_{p,h}^{(\epsilon)} = U_{p,h} - v_{ik}^{(p,h)} \epsilon_{ik}, \quad (5)$$

где $v_{ik}^{(p,h)}$ — симметричная матрица, компоненты которой имеют размерность энергии; здесь и в дальнейшем по повторяющимся координатным индексам подразумевается суммирование. Для кристалла кубической симметрии матрица констант деформационного потенциала $v_{ik}^{(p,h)}$ в кристаллографических координатах должна иметь вид $v_{ik}^{(p,h)} = v_{p,h} \delta_{ik}$ (δ_{ik} — символ Кронекера), т.е. линейные поправки к скалярным энергетическим параметрам будут определяться только одной скалярной комбинацией — суммой диагональных компонент тензора деформаций $\epsilon_{ll} = \delta_{ik} \epsilon_{ik}$. Таким образом, принимая во внимание кубическую симметрию фуллерита, деформационные поправки (5) к параметрам двухъямного потенциала можно записать в виде

$$\begin{aligned} U_{p,h}^{(\epsilon)} &= U_{p,h} - v_{p,h} \epsilon_{ll}, \\ \Delta^{(\epsilon)} &= \Delta - v_{\Delta} \epsilon_{ll}; \end{aligned} \quad (6)$$

где $v_{\Delta} = v_p - v_h$.

Следует отметить, что зависимость скалярных параметров $U_{p,h}$ от сдвиговых составляющих упругой деформации в линейном приближении в случае кубического кристалла может появиться только в результате учета поворотных мод деформации в рамках несимметричной теории упругости [13]. Такой учет подразумевает добавку к правым частям соотношений (6) скалярных слагаемых, пропорциональных пространственным производным от поля вектора поворотов макроскопических элементов кристаллической среды, что в континуальной механике кристалла эквивалентно учету эффектов пространственной дисперсии.

Произведя в кинетическом уравнении (4) замену времен $\tau_{p,h}$ на $\tau_{p,h}^{(\epsilon)} = \tau_0 \exp(U_{p,h}^{(\epsilon)}/kT)$, получим уравнение, определяющее кинетику ориентационной релаксации молекул при наличии в кристалле фуллерита макроскопических упругих деформаций. В дальнейшем удобно перейти к относительным концентрациям пентагонных $n_p = N_p/N_0$ и гексагонных $n_h = N_h/N_0$ конфигураций;

изменение этих величин определяется уравнениями

$$\begin{cases} \tau^{(\varepsilon)} \frac{\partial}{\partial t} n_h + n_h = \frac{\tau^{(\varepsilon)}}{\tau_p^{(\varepsilon)}}, \\ n_p + n_h = 1 \end{cases}, \quad (7)$$

$$\tau_{p,h}^{(\varepsilon)} = \tau_0 \exp\left(\frac{U_{p,h} - v_{p,h}\varepsilon_{ll}}{kT}\right), \quad \tau^{(\varepsilon)} = \frac{\tau_p^{(\varepsilon)}\tau_h^{(\varepsilon)}}{\tau_p^{(\varepsilon)} + \tau_h^{(\varepsilon)}}. \quad (8)$$

Обсудим еще один важный момент, относящийся к условиям применимости уравнений (7) для описания процессов, связанных с переменными полями деформаций $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$. Выражение (3) для среднего времени выхода частицы из потенциальной ямы получено в работе [12] для постоянного во времени потенциала $U(\theta)$. При этом роль минимальных времен, фигурирующих в соответствующей диффузионной задаче, играют время корреляции случайного процесса $K_s(t)$ и период колебаний частицы вблизи дна ямы τ_0 ; эти времена имеют величину характерных молекулярных времен порядка или меньше 10^{-12} с. Данное обстоятельство означает, что определяемая формулой (3) величина $\tau_{p,h}$ сохраняет смысл «мгновенного» значения среднего времени выхода частицы из потенциальной ямы и для случая переменных во времени значений барьеров $U_{p,h}$, если только характерное время их изменения значительно больше указанных минимальных времен. Следовательно, можно ожидать, что кинетическое уравнение (7) применимо также для описания процессов ориентационной релаксации, возбуждаемых переменными полями деформаций $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$, если эти деформации слабо изменяются за время порядка периода молекулярных либраций τ_0 .

Конструктивность предложенных в данном разделе микроскопических уточнений феноменологической модели двухъямных ориентационных состояний в фуллерите C_{60} определяется возможностью указать и реализовать эксперименты, данные которых позволяют получить эмпирические оценки для всех введенных выше параметров модели: величин барьеров U_p, U_h и их разности $\Delta = U_p - U_h$, эффективного периода либраций τ_0 , констант деформационного потенциала v_p, v_h и их разности $v_\Delta = v_p - v_h$.

2. Термодинамическое равновесие и ориентационное стеклование

Если температура кристалла и локальные деформации длительное время остаются постоянными, то локальные плотности пентагонных и гексагонных конфигураций приобретают термодинамически равновесные значения $\bar{n}_p(\mathbf{r}; T)$ и $\bar{n}_h(\mathbf{r}; T)$, которые описываются стационарными решениями уравнений (7):

$$\bar{n}_h(\mathbf{r}; T) = \bar{n}_h^{(\varepsilon)}(T) = \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta - v_\Delta \varepsilon_{ll}(\mathbf{r})}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (9)$$

$$\bar{n}_p(\mathbf{r}; T) = \bar{n}_p^{(\varepsilon)}(T) = \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta - v_\Delta \varepsilon_{ll}(\mathbf{r})}{kT}\right) \right]^{-1}.$$

Отметим, что равновесные неоднородности ориентационного упорядочения в фуллерите, обусловленные статическими неоднородными деформациями кристалла $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r})$, могут проявляться при изучении структуры фуллерита методами рентгеновской и нейтронной спектроскопии; их учет может также оказаться необходимым при описании акустических и механических свойств этих кристаллов. Например, значительные неоднородности ориентационного упорядочения должны существовать в фуллерите, содержащем дислокации. Формулы (9) позволяют описать неоднородные распределения пентагонных и гексагонных конфигураций, возникающие вокруг неподвижных дислокационных линий — аналог известных в физике сплавов примесных атмосфер Котрелла или Снука [14]; для этого следует в формулы (9) подставить выражения для полей деформаций отдельных дислокаций.

В чистых хорошо отожженных образцах фуллерита неоднородными деформациями можно пренебречь ($\varepsilon_{ik} \equiv 0$), в этом случае соотношение между \bar{n}_h и \bar{n}_p определяется только значениями температуры T и параметра $\Delta = U_p - U_h$:

$$kT \ln \frac{\bar{n}_p(T)}{\bar{n}_h(T)} = \Delta. \quad (10)$$

Формула (10) позволяет получить эмпирическую оценку для параметра Δ , если воспользоваться результатами экспериментального изучения температурной зависимости ориентационного порядка в фуллерите (например, данными рентгеновской или нейтронной спектроскопии). В настоящее время общепринятой считается оценка $\Delta \approx (11-13) \cdot 10^{-3}$ эВ [2-6].

Множитель $\tau^{(\epsilon)}$, стоящий перед производной по времени в кинетическом уравнении (7), имеет смысл времени релаксации, за которое происходит восстановление локального термодинамического равновесия в ориентациях молекул, если оно нарушено быстрым изменением внутренних напряжений или внешних условий (например, изменением температуры). Действительно, легко видеть, что при постоянных во времени значениях T и ϵ_{ik} приближение к ориентационному равновесию описывается решениями уравнений (7) вида

$$n_{p,h}(t) - \bar{n}_{p,h}^{(\epsilon)} = (n_{p,h}(0) - \bar{n}_{p,h}^{(\epsilon)}) \exp\left(-\frac{t}{\tau^{(\epsilon)}}\right), \quad (11)$$

где $n_{p,h}(0)$ — начальные неравновесные значения концентраций пентагонных и гексагонных конфигураций. Явная зависимость $\tau^{(\epsilon)}$ от температуры и координат определяется выражением

$$\tau^{(\epsilon)} = \frac{\tau_0 \exp[(U_h - v_h \epsilon_{ll}(\mathbf{r}))/kT]}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta - v_\Delta \epsilon_{ll}(\mathbf{r})}{kT}\right)}. \quad (12)$$

На соотношениях (11) и (12) базируется формальное описание явления ориентационного стеклования фуллерита. Мы обсудим это явление для достаточно совершенных кристаллов, пренебрегая случайными полями деформаций, но предусмотрев наличие всестороннего сжатия ϵ_{ll} гидростатическим давлением $P = -B^{(0)}\epsilon_{ll}$, где $B^{(0)}$ — изотермический модуль всестороннего сжатия. Пусть t_{lab} — характерное лабораторное время, т.е. суммарное время стабилизации температуры образца и проведения физического эксперимента при заданной постоянной температуре; в качестве разумных значений для этой величины можно принять оценку $t_{\text{lab}} \sim 10^3$ с с возможным разбросом в пределах одного порядка. Температуру ориентационного стеклования $T_g(P)$ естественно определить как решение уравнения

$$\tau^{(P)}(T) = t_{\text{lab}}. \quad (13)$$

Воспользовавшись формулой (12), а также принимая во внимание неравенство $\Delta \ll U_h$ и довольно значительную неопределенность численных значений параметров τ_0 и t_{lab} , можно записать приблизительное решение уравнения (13), определяющее температуру T_g с относительной точностью порядка 10%:

$$T_g(P) \approx \left(k \ln \frac{t_{\text{lab}}}{\tau_0}\right)^{-1} \left(U_h + \frac{v_h}{B^{(0)}} P\right). \quad (14)$$

При экспериментальном изучении температурных зависимостей физических характеристик фуллерита в ряде случаев в области температуры ориентационного стеклования наблюдаются определенные особенности, регистрация которых позволяет получать эмпирические значения T_g . В частности, такая особенность наблюдалась при изучении теплопроводности фуллерита C_{60} под давлением [11]: эти эксперименты подтверждают линейный вид функции $T_g(P)$ в очень широком интервале давлений, а в отсутствие давления дают значение $T_g(0) \approx 90$ К. Формулу (14) вместе с экспериментальными данными о зависимости $T_g(P)$ можно использовать для получения эмпирических значений параметров теории U_h и v_h . Положительный наклон графика $T_g(P)$, зарегистрированный в работе [11], свидетельствует о положительном знаке константы деформационного потенциала $v_h > 0$.

Принимая значение $t_{\text{lab}} \sim 3 \cdot 10^3$ с и воспользовавшись эмпирическими оценками $\tau_0 \approx 3 \cdot 10^{-14}$ с и $B \approx 10$ ГПа, полученными в акустических экспериментах [15,16], и оценкой $dT_g/dP \approx 60$ К/ГПа, полученной в [11], приходим к значениям $U_h \approx 0,3$ эВ, $v_h \approx 2,0$ эВ.

3. Термодинамика деформирования, тепловое расширение и теплоемкость простой кубической фазы

В данном разделе предложено термодинамическое описание влияния вращательных степеней свободы молекул на деформационные и тепловые свойства фуллерита в температурном интервале (T_g, T_c) . При анализе этого влияния мы используем основные положения термодинамики необратимых процессов, феноменологическую модель двухъямных ориентационных состояний и описанные в разд. 1 микроскопические уточнения этой модели.

Будем считать недеформированным термодинамически равновесное состояние решетки фуллерита при некоторой заданной температуре T и в отсутствие внешних сил. Пусть фуллерит выводится из состояния равновесия в результате достаточно малых длинноволновых деформаций $\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$. Эти деформации будут вызывать малые локальные отклонения температуры от ее исходного значения T и

нарушать равновесное ориентационное упорядочение молекул, т.е. вызывать малые отклонения локальных концентраций гексагональных и пентагональных конфигураций от их равновесных значений $\bar{n}_h^{(0)}(T)$ и $\bar{n}_p^{(0)}(T) = 1 - \bar{n}_h^{(0)}(T)$. Для описания этих отклонений введем переменную температуру $T + \Theta(\mathbf{r}, t)$ и неравновесную добавку к плотности гексагональных возбуждений $n_h(\mathbf{r}, t) = \bar{n}_h^{(0)} + v_h(\mathbf{r}, t)$. Согласно основным положениям термодинамики необратимых процессов (см., например, [17]), для описания неравновесного состояния кристалла можно ввести плотность свободной энергии $\tilde{F}(T + \Theta, \varepsilon_{ik}, v_h)$, рассматривая ее как функцию температуры, внешних параметров ε_{ik} и внутреннего параметра v_h , считая последний независимой термодинамической переменной. При заданной исходной температуре T полный дифференциал свободной энергии задается термодинамическим тождеством

$$d\tilde{F} = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \Theta} d\Theta + \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \varepsilon_{ik}} d\varepsilon_{ik} + \frac{\partial \tilde{F}}{\partial v_h} dv_h, \quad (15)$$

а равновесным состояниям кристалла должны соответствовать минимумы функции $\tilde{F}(T + \Theta, \varepsilon_{ik}, v_h)$ при заданных внешних условиях.

В частности, при заданных значениях компонент тензора деформаций ε_{ik} состояние термодинамического равновесия определяется уравнением

$$\left[\frac{\partial \tilde{F}(T + \Theta, \varepsilon_{ik}, v_h)}{\partial v_h} \right]_{\Theta, \varepsilon_{ik}} = 0. \quad (16)$$

Решение этого уравнения относительно переменной v_h должно описывать равновесное распределение гексагональных конфигураций в статически деформированном кристалле $\bar{n}_h^{(\varepsilon)}(T) = \bar{n}_h^{(0)}(T) + \bar{v}_h^{(\varepsilon)}(T)$, эквивалентное распределению (9), полученному из микроскопических соображений в рамках статистической механики.

Компоненты тензора механических напряжений σ_{ik} определяются в термодинамике как обобщенные силы, сопряженные компонентам тензора деформаций ε_{ik} :

$$\sigma_{ik} = \left[\frac{\partial \tilde{F}(T + \Theta, \varepsilon_{ik}, v_h)}{\partial \varepsilon_{ik}} \right]_{\Theta, v_h}. \quad (17)$$

Конкретные расчеты требуют знания явного вида функции $\tilde{F}(T + \Theta, \varepsilon_{ik}, v_h)$. При малых ве-

личинах неравновесных добавок Θ , ε_{ik} и v_h эту функцию можно аппроксимировать оборванным степенным рядом

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & F_0(T) - \alpha(T)\Theta\varepsilon_{ik}\delta_{ik} - \beta(T)\Theta v_h - \gamma(T)v_h\delta_{ik}\varepsilon_{ik} - \\ & - 1/2 \xi(T)\Theta^2 + 1/2 \eta(T)v_h^2 + 1/2 \lambda_{iklm}(T)\varepsilon_{ik}\varepsilon_{lm} + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Для описания тепловых и реологических свойств фуллерита в приближении линейного отклика достаточно ограничиться в этом разложении квадратичными членами. Свободная энергия исходного состояния F_0 и коэффициенты разложения (18) являются некоторыми функциями исходной температуры T , их явный вид можно получить только при анализе теплового движения кристалла на микроскопическом уровне методами статистической механики. Отметим также, что тензорная структура слагаемых, пропорциональных тензору деформации ε_{ik} , подразумевает кубическую симметрию кристалла и пренебрежение эффектами пространственной дисперсии, обусловленными взаимодействием гексагональных возбуждений с градиентами локальных поворотов решетки (см. обсуждение этого вопроса в разд. 1).

Физический смысл отдельных коэффициентов в разложении (18) можно выяснить, если с его помощью проанализировать несколько обратимых процессов, соответствующих различным внешним условиям. Этот анализ мы выполним, следуя процедуре, описанной в монографии [18].

Рассмотрим сначала два процесса обратимого деформирования кристалла: первый — квазистатическое деформирование при неизменной температуре ($\Theta \equiv 0$); второй — предельно быстрое деформирование, при котором не успевают произойти обмен теплом между различными областями кристалла и релаксация локальных значений концентрации гексагональных возбуждений ($v_h \equiv 0$). В первом случае минимизация свободной энергии (18) по v_h дает изменение квазиравновесной концентрации гексагональных возбуждений, следующее за медленным изменением деформации:

$$v_h^{(\varepsilon)} = \frac{\gamma}{\eta} \delta_{ik} \varepsilon_{ik}. \quad (19)$$

Подставляя (19) в (18) и полагая $\Theta \equiv 0$, получаем свободную энергию обратимого изотермического процесса деформирования, которую можно записать в виде

$$\tilde{F}^{(T)} = F_0(T) + 1/2 \lambda_{iklm}^{(0)} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm}, \quad (20)$$

$$\lambda_{iklm}^{(0)} = \lambda_{iklm} - \frac{\gamma^2}{\eta} \delta_{ik} \delta_{lm}.$$

Отсюда видно, что параметры $\lambda_{iklm}^{(0)}$ имеют смысл компонент тензора изотермических модулей упругости.

Для второго из рассматриваемых процессов должна оставаться неизменной энтропия отдельных областей кристалла $\tilde{S} = -[\partial \tilde{F} / \partial T]_{\varepsilon_{ik}}$, а локальные значения температуры будут изменяться пропорционально деформациям. Из условий обращения в нуль параметра v_h и прироста энтропии $\partial(\tilde{F} - F_0)_{\varepsilon_{ik}} / \partial \Theta = 0$ следует

$$\Theta^{(\varepsilon)} = -\frac{\alpha}{\xi} \delta_{ik} \varepsilon_{ik}. \quad (21)$$

Подставляя (21) в (18) и полагая $v_h = 0$, получаем свободную энергию адиабатического процесса деформирования, которую запишем в виде

$$\tilde{F}^{(S)} = F_0(T) + 1/2 \lambda_{iklm}^{(\infty)} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm}, \quad (22)$$

$$\lambda_{iklm}^{(\infty)} = \lambda_{iklm} + \frac{\alpha^2}{\xi} \delta_{ik} \delta_{lm}.$$

Здесь $\lambda_{iklm}^{(\infty)}$ — компоненты тензора адиабатических модулей упругости. Согласно (20) и (22), разность между адиабатическими и изотермическими модулями определяется выражением

$$\lambda_{iklm}^{(\infty)} - \lambda_{iklm}^{(0)} = \left(\frac{\alpha^2}{\xi} + \frac{\gamma^2}{\eta} \right) \delta_{ik} \delta_{lm}. \quad (23)$$

Тензор модулей упругости кубического кристалла имеет три независимых компоненты. В кристаллографической системе координат в качестве независимых компонент обычно используют $\lambda_{1111} = C_{11}$, $\lambda_{1122} = C_{12}$ и $\lambda_{1212} = \lambda_{2323} = C_{44}$, а модуль всестороннего сжатия B определяется соотношением $3B = C_{11} + 2C_{12}$. Таким образом, в рассматриваемом приближении модуль сдвига C_{44} имеет одинаковые значения для изотермического и адиабатического процессов деформирования, а различие появляется только для модуля сжатия:

$$B^{(\infty)} - B^{(0)} = \frac{\alpha^2}{\xi} + \frac{\gamma^2}{\eta}. \quad (24)$$

Рассмотрим еще два обратимых процесса: медленное нагревание кристалла при постоянном объеме (т.е. в отсутствие деформаций $\varepsilon_{ik} \equiv 0$) и

при постоянном давлении (в отсутствие напряжений $\sigma_{ik} \equiv 0$). В первом случае минимизация (18) по переменной v_h дает изменение концентрации гексагональных возбуждений, пропорциональное приращению температуры:

$$v_h^{(\Theta)} = \frac{\beta}{\eta} \Theta. \quad (25)$$

Подставляя (25) в (18) и полагая $\varepsilon_{ik} = 0$, получаем выражение, описывающее изменение свободной энергии в результате медленного нагревания при постоянном объеме:

$$\tilde{F}^{(V)} = F_0(T) - \frac{1}{2} \left(\xi + \frac{\beta^2}{\eta} \right) \Theta^2. \quad (26)$$

Из формулы (26) вытекает соотношение, связывающее коэффициенты разложения (18) с теплоемкостью кристалла при постоянном объеме $C_V = -T \partial^2 \tilde{F}^{(V)} / \partial \Theta^2$ (эта величина отнесена к единице объема кристалла):

$$C_V = T \left(\xi + \frac{\beta^2}{\eta} \right). \quad (27)$$

В случае медленного нагревания ненапряженного кристалла ($\sigma_{ik} \equiv 0$) вместе с повышением температуры происходит изменение концентрации гексагональных возбуждений $v_h^{(\Theta)}$ и появляется деформация теплового расширения $\varepsilon_{ik}^{(\Theta)}$. Эти величины являются решениями системы двух уравнений, соответствующих минимизации свободной энергии (18) по переменным v_h и ε_{ik} :

$$\begin{cases} \lambda_{iklm} \varepsilon_{lm} - \gamma v_h \delta_{ik} = \alpha \Theta \delta_{ik}, \\ \gamma \delta_{ik} \varepsilon_{ik} - \eta v_h = -\beta \Theta. \end{cases} \quad (28)$$

Переходя, в соответствии с (20), к изотермическим модулям, получаем

$$\varepsilon_{ik}^{(\Theta)} = \frac{\alpha \eta + \gamma \beta}{3 \eta B^{(0)}} \Theta \delta_{ik}, \quad (29)$$

$$v_h^{(\Theta)} = \frac{B^{(0)} \beta \eta + \gamma (\alpha \eta + \gamma \beta)}{\eta^2 B^{(0)}} \Theta.$$

Подстановка этих значений в (18) приводит к выражению, описывающему изменение свободной энергии в результате медленного нагревания кристалла при постоянном давлении ($\sigma_{ik} \equiv 0$):

$$\tilde{F}^{(P)} = F_0(T) - \frac{1}{2} \left[\xi + \frac{\beta^2}{\eta} + \frac{(\alpha \eta + \gamma \beta)^2}{\eta^2 B^{(0)}} \right] \Theta^2. \quad (30)$$

Отсюда для теплоемкости при постоянном давлении $C_P = -T\partial^2\bar{F}^{(P)}/\partial\Theta^2$ и разности теплоемкостей $C_P - C_V$ получим выражения

$$C_P = T \left[\xi + \frac{\beta^2}{\eta} + \frac{(\alpha\eta + \gamma\beta)^2}{B^{(0)}\eta^2} \right], \quad (31)$$

$$\frac{C_P - C_V}{T} = \frac{(\alpha\eta + \gamma\beta)^2}{B^{(0)}\eta^2}.$$

Используя (29) и (31), легко получить также выражение для коэффициента теплового расширения кристалла $\kappa = \partial\varepsilon_{ll}^{(0)}/\partial\Theta$ и известное термодинамическое соотношение между κ и разностью теплоемкостей $C_P - C_V$ [18]:

$$\kappa = \frac{\alpha\eta + \gamma\beta}{B^{(0)}\eta}, \quad C_P - C_V = TB^{(0)}\kappa^2. \quad (32)$$

Полученные выше формулы (24), (27), (31) и (32) позволяют связать формально введенные коэффициенты разложения (18) $\alpha, \beta, \gamma, \xi, \eta$ и λ_{iklm} с макроскопическими характеристиками кристалла $\lambda_{iklm}^{(\infty)}, \lambda_{iklm}^{(0)}, C_V, C_P, \kappa$, имеющими явный физический смысл и доступными экспериментальному измерению. Отметим также, что слагаемые в этих формулах, зависящие от коэффициентов β, γ и η , описывают вклад в физические характеристики фуллерита теплового возбуждения вращательных степеней свободы молекул, а слагаемые, зависящие от коэффициентов α и ξ , — чисто решеточный (фононный) вклад. Принципиальная возможность и целесообразность такого разделения в теоретических формулах и при обработке экспериментальных данных связана с качественно различным характером температурной зависимости каждого из этих вкладов.

Полезно также установить связь коэффициентов β, γ и η , характеризующих ориентационный вклад в термодинамику фуллерита, с параметрами модели двухъямных ориентационных состояний молекул, описанной в разд. 1. Для этого необходимо сопоставить некоторые из результатов термодинамического анализа с приведенными в разд. 1 микроскопическими соотношениями. При заданной постоянной во времени деформации ε_{ik} и заданной температуре $T + \Theta$ минимизация свободной энергии (18) по переменной v_h приводит к равновесному распределению

$$\bar{v}_h(\Theta, \varepsilon_{ik}) = \bar{n}_h^{(\varepsilon)}(T + \Theta) - \bar{n}_h^{(0)}(T) = \frac{\gamma}{\eta} \varepsilon_{ll} + \frac{\beta}{\eta} \Theta, \quad (33)$$

которое эквивалентно распределению (9), полученному из кинетического уравнения (7). Если (9) записать для температуры $T + \Theta$ и линеаризировать по ε_{ik} и Θ , то получим

$$\bar{n}_h^{(\varepsilon)}(T + \Theta) - \bar{n}_h^{(0)}(T) = f\left(\frac{\Delta}{kT}\right) \left(\frac{v_\Delta}{\Delta} \varepsilon_{ll} + \frac{\Theta}{T} \right), \quad (34)$$

$$f(x) = \frac{x e^x}{(1 + e^x)^2}. \quad (34a)$$

Сравнивая (34) с (35), приходим к соотношениям

$$\frac{\gamma}{\eta} = \frac{v_\Delta}{\Delta} f\left(\frac{\Delta}{kT}\right), \quad \frac{\beta}{\eta} = T^{-1} f\left(\frac{\Delta}{kT}\right). \quad (35)$$

При анализе экспериментальных данных может оказаться полезным еще одно соотношение, связывающее коэффициент γ с ориентационной частью коэффициента теплового расширения $\kappa_{or} = \kappa - (\alpha/B^{(0)})$. Из формул (32) и (35) получаем

$$\gamma = \frac{B^{(0)}\kappa_{or}T}{f(\Delta/kT)}. \quad (36)$$

Согласно (18), величина коэффициента γ характеризует интенсивность взаимодействия ориентационных состояний молекул C_{60} с деформацией решетки. Поэтому прямо пропорциональная связь между γ и ориентационной компонентой теплового расширения κ_{or} представляется вполне естественной.

Эксперимент показывает [19], что ориентационное упорядочение молекул весьма значительно влияет на величину параметра решетки фуллерита: довольно большое изменение $a(T)$ имеет место как в точке фазового перехода T_c , так и при постепенном «вымерзании» гексагональных возбуждений при охлаждении фуллерита в интервале (T_g, T_c) , тогда как в области $T < T_g$ зависимость $a(T)$ значительно слабее. Это наблюдение позволяет предположить, что в областях существования ориентационной жидкости $\kappa \approx \kappa_{or}$. Кроме того, при этих температурах коэффициент теплового расширения сохраняет приблизительно постоянную величину $\kappa \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (за исключением слабой аномалии вблизи 100 K). Из соотношений (35) и (36) следует простая формула для ориентационного вклада в теплоемкость единицы объема, справедливая при условии $\kappa \approx \kappa_{or}$:

$$C_P^{(or)} = C_P - T\xi(T) = \frac{B^{(0)}\kappa_{or}\Delta}{v_\Delta} \left(1 + \frac{v_\Delta\kappa_{or}T}{\Delta} \right). \quad (37)$$

В тех случаях, когда в измеренных значениях C_p удается разделить решеточный и ориентационный вклады, формулу (37) можно использовать для получения эмпирической оценки отношения v_{Δ}/Δ .

4. Влияние ориентационной релаксации на реологические свойства фуллерита

Описание акустических и деформационных свойств твердых тел в рамках механики сплошных сред предполагает, как известно, знание определяющего реологического уравнения, устанавливающего связь между внутренними напряжениями $\sigma_{ik}(\mathbf{r}, t)$ и порождающими их деформациями $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$. Для линейных идеально упругих тел такая связь определяется классическим законом Гука $\sigma_{ik}(\mathbf{r}, t) = \lambda_{iklm} \varepsilon_{lm}(\mathbf{r}, t)$, где λ_{iklm} — тензор модулей упругости материала. Существенно, что эта связь локальна в пространстве и во времени, т.е. отсутствуют как эффекты дальнего действия, так и эффекты последействия. Однако наличие в твердом теле квазинезависимых, связанных с деформациями решетки, внутренних степеней свободы нарушает локальный характер связи между напряжениями и деформациями. Для таких тел определяющее реологическое уравнение в линейном приближении приобретает вид [20,21]

$$\sigma_{ik}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3r' \Lambda_{iklm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \varepsilon_{lm}(\mathbf{r}', t'). \quad (38)$$

Это уравнение учитывает присутствие реальным твердым телам эффекты последействия и внутреннего трения, а роль модулей упругости в таком обобщенном законе Гука играет интегральный оператор с ядром $\Lambda_{iklm}(\mathbf{r}, t)$.

Уравнение (38) принимает привычную форму закона Гука, если вместо полей $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$ и $\sigma_{ik}(\mathbf{r}, t)$ рассматривать их фурье-компоненты $\varepsilon_{ik}(\mathbf{q}, \omega)$ и $\sigma_{ik}(\mathbf{q}, \omega)$ (\mathbf{q} и ω — соответственно волновой вектор и круговая частота). Применяя к (38) преобразование Фурье по пространственным и временной переменным, получаем линейное алгебраическое соотношение

$$\tilde{\sigma}_{ik}(\mathbf{q}, \omega) = \tilde{\lambda}_{iklm}(\mathbf{q}, \omega) \tilde{\varepsilon}_{lm}(\mathbf{q}, \omega), \quad (39)$$

в котором, в отличие от классического закона Гука, компоненты тензора $\tilde{\lambda}_{iklm}$ представляют собой в общем случае комплексные и зависящие от \mathbf{q} и ω величины:

$$\tilde{\lambda}_{iklm}(\mathbf{q}, \omega) = \int_0^{\infty} dt \int d^3r \Lambda_{iklm}(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (40)$$

Найти явный вид ядра $\Lambda_{iklm}(\mathbf{r}, t)$ или комплексных модулей упругости $\tilde{\lambda}_{iklm}(\mathbf{q}, \omega)$ можно путем анализа совместной эволюции динамических переменных кристаллической решетки и связанных с ней внутренних степеней свободы кристалла методами термодинамики и статистической механики необратимых процессов (см., например, [21]). При описании эффектов последействия и внутреннего трения в случае фуллерита необходимо учитывать связь между динамическими деформациями решетки и вращательными степенями свободы молекул или соответствующими им ориентационными возбуждениями. Используя формальное термодинамическое определение тензора напряжений (17) и разложение свободной энергии (18), можно получить соотношение, описывающее связь σ_{ik} с компонентами тензора деформаций ε_{ik} , изменениями температуры Θ и концентрации гексагональных возбуждений v_h . Для установления однозначной связи механического напряжения $\sigma_{ik}(\mathbf{r}, t)$ с изменяющейся по заданному закону деформацией $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$ к такому соотношению следует добавить два кинетических уравнения: одно из них — уравнение теплопроводности, позволяющее описать релаксацию локальных изменений температуры $\Theta(\mathbf{r}, t)$, возникших вследствие переменной деформации $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$; второе уравнение определяет релаксацию неравновесной концентрации $v_h(\mathbf{r}, t)$, также возникшей под действием деформации $\varepsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$. Таким образом, задача сводится к анализу системы трех уравнений, которые в приближении линейного отклика имеют вид

$$\sigma_{ik}(\mathbf{r}, t) = \lambda_{iklm} \varepsilon_{lm}(\mathbf{r}, t) - \alpha \Theta(\mathbf{r}, t) \delta_{ik} - \gamma v_h(\mathbf{r}, t) \delta_{ik}, \quad (41a)$$

$$\dot{\Theta}(\mathbf{r}, t) - \chi \delta_{ik} \nabla_i \nabla_k \Theta(\mathbf{r}, t) = -\frac{\alpha}{\xi} \delta_{ik} \dot{\varepsilon}_{ik}(\mathbf{r}, t), \quad (41б)$$

$$\tau^{(0)} \dot{v}_h + v_h = f \left(\frac{\Delta}{kT} \right) \left(\frac{v_{\Delta}}{\Delta} \delta_{ik} \varepsilon_{ik} + \frac{\Theta}{T} \right). \quad (41в)$$

Здесь точка над переменной величиной означает оператор дифференцирования по времени, а ∇_i — оператор дифференцирования по координате; $\chi \delta_{ik}$ — тензор температуропроводности кубического кристалла (параметр χ вместе с коэффициентами разложения (18) является

некоторой функцией исходной температуры T), а правая часть уравнения теплопроводности (41б) описывает скорость изменения локальных значений температуры в результате адиабатической деформации (см. формулу (21)); уравнение (41в) получено в результате линеаризации кинетического уравнения (7) по компонентам тензора деформации ϵ_{ik} и приращению температуры Θ .

Выбор однозначных решений системы уравнений (41) обеспечивается добавлением к ней нескольких дополнительных соотношений: начального условия для уравнения (41в); начального и граничного условий для уравнения (41б). Если полагать, что компоненты тензора деформаций ϵ_{ik} изменяются по заданному закону от начальных значений $\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, -\infty) \equiv 0$, то в качестве начальных условий естественно рассматривать значения $\Theta(\mathbf{r}, -\infty) \equiv 0$ и $v_h(\mathbf{r}, -\infty) \equiv 0$. В случае неограниченного кристалла можно считать деформации $\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$ отсутствующими на бесконечности и в качестве граничного условия для уравнения (41б) рассматривать естественное требование обращения $\Theta(\mathbf{r}, t)$ в нуль на бесконечности. Анализ эффектов последействия в кристаллах фуллерита конечных размеров требует знания конкретных условий силового и теплового контакта поверхности кристалла с внешней средой.

Если найти решения уравнений (41б) и (41в), считая функцию $\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$ заданной, и подставить их в (41а), то будет получено интегральное соотношение (38) с явным видом координатной и временной зависимостей ядра $\Lambda_{iklm}(\mathbf{r}, t)$. Однако при анализе конкретных физических задач более удобным является путь превращения уравнений (41) в систему алгебраических уравнений, что можно сделать, если произвести разложения $\epsilon_{ik}(\mathbf{r}, t)$ и искомых функций $\sigma_{ik}(\mathbf{r}, t)$, $\Theta(\mathbf{r}, t)$ и $v_h(\mathbf{r}, t)$ по собственным функциям соответствующей краевой задачи и разложение Фурье или Лапласа по временной координате. В качестве примера рассмотрим деформации неограниченного кристалла и будем искать решения уравнений (41) в виде разложений Фурье по плоским волнам $e^{i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t)}$, что приводит к закону Гука в форме (39) с комплексными модулями упругости, которые описываются следующим выражением:

$$\tilde{\lambda}_{iklm}(\mathbf{q}, \omega) = \lambda_{iklm}^{(\infty)} - \left[\frac{q^2 \chi R_W}{q^2 \chi - i\omega} + \frac{R_{or}}{1 - i\omega\tau^{(0)}} + \right.$$

$$\left. + \frac{i\omega R_{W0}}{(q^2 \chi - i\omega)(1 - i\omega\tau^{(0)})} \right] B^{(\infty)} \delta_{ik} \delta_{lm}. \quad (42)$$

Здесь использованы обозначения:

$$R_W = \frac{\alpha^2}{B^{(\infty)} \xi}, \quad R_{or} = \frac{\gamma f v_{\Delta}}{B^{(\infty)} \Delta}, \quad R_{W0} = \frac{\alpha \gamma f}{B^{(\infty)} \xi T}. \quad (43)$$

Эти безразмерные параметры определяют относительную величину изменения модулей упругости, обусловленного релаксационными процессами: R_W и R_{or} характеризуют соответственно вклад в дисперсию модулей тепловой и ориентационной релаксации, а R_{W0} — интерференционный вклад. Как и следовало ожидать, величина R_{or} оказалась пропорциональной коэффициенту ориентационно-решеточного взаимодействия γ .

Отметим, что оба рассмотренные здесь релаксационные процессы приводят только к перенормировке компонент тензора модулей упругости λ_{111} и λ_{1122} (т.е. жесткости кристалла по отношению к деформациям растяжения — сжатия), но не влияют на модуль сдвига λ_{1212} . Следует также обратить внимание на пространственную дисперсию (зависимость от \mathbf{q}) модулей упругости, обусловленную тепловой релаксацией: появление дальнего действия в данном случае вполне естественно, так как релаксационный процесс представляет собой теплообмен между пространственно разделенными областями растяжения и сжатия в волне деформаций.

5. Акустические свойства простой кубической фазы

При описании акустических свойств твердых тел пространственная и временная делокализация ядра в интегральном соотношении (38) проявляются в виде эффектов затухания звуковых волн и дисперсии скоростей их распространения. Скорости и коэффициенты затухания звуковых волн определяются решениями $\omega(\mathbf{q})$ дисперсионного уравнения

$$\det \left| \rho \omega^2 \delta_{ik} - \tilde{\lambda}_{iklm}(\mathbf{q}, \omega) q_l q_m \right| = 0, \quad (44)$$

где ρ — плотность кристалла. В результате наличия дисперсии и мнимых добавок у модулей упругости реальные части решений $\text{Re } \omega(\mathbf{q})$ приобретут усложненную зависимость от \mathbf{q} (дисперсия скоростей звука) и возникнут мнимые добавки $\text{Im } \omega(\mathbf{q}) \neq 0$, описывающие затухание.

Для изучения акустических свойств монокристаллов очень часто используется высокочастотный эхо-импульсный метод: возбуждение и регистрация волн заданной частоты ω , распространяющихся вдоль отдельных кристаллографических направлений. В этом случае $\mathbf{q} = \mathbf{n}q$, где \mathbf{n} — единичный вектор с заданными компонентами, и решение дисперсионного уравнения (44) удобно искать в виде

$$q(\mathbf{n}, \omega) = \frac{\omega}{s(\mathbf{n}, \omega)} + i\Gamma(\mathbf{n}, \omega) = \frac{\omega}{s(\mathbf{n}, \omega)} \left[1 + i \frac{\delta(\mathbf{n}, \omega)}{2\pi} \right], \quad (45)$$

где s , Γ и δ — соответственно скорость волны, коэффициент затухания на единице длины и логарифмический декремент. В кристалле кубической симметрии чаще всего изучается распространение высокочастотных упругих волн вдоль трех направлений: $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

На первый взгляд, использование комплексных модулей (42) приводит к дисперсионному уравнению (44) весьма сложного вида. Основная трудность при поисках точных решений этого уравнения — зависимость компонент тензора $\tilde{\lambda}_{iklm}$ от модуля волнового вектора q . Однако практический интерес для метода эхо-импульсной спектроскопии имеет случай достаточно малой дисперсии упругих модулей, который формально выражается неравенствами $R_W \ll 1$ и $R_{or} \ll 1$. Эти неравенства позволяют получить приближенные решения дисперсионного уравнения методами теории возмущений, полагая в нулевом приближении $\tilde{\lambda}_{iklm} = \lambda_{iklm}^{(\infty)}$. Если интересоваться только линейными поправками по параметрам R_W и R_{or} , то при подстановке (42) в (44) можно произвести замену

$$\chi q^2 = \chi \left[\frac{\omega}{s^{(\infty)}(\mathbf{n})} \right]^2,$$

т.е. рассматривать значения волнового числа, соответствующие закону дисперсии нулевого приближения $\omega = s^{(\infty)}(\mathbf{n})q$ ($s^{(\infty)}(\mathbf{n})$ — значения скоростей звука, определяемые адиабатическими модулями упругости). После такой замены

т

р

у

д

н

о

с

При распространении звука в других, менее симметричных направлениях, не допускающих строгого разделения волн на продольные и поперечные, тепловая и ориентационная релаксация должны приводить к дисперсии и затуханию всех трех акустических мод. Распространение поперечных волн в поликристаллах фуллерита также должно сопровождаться релаксационными эффектами, так как отдельные зерна в поле поперечной волны подвергаются не только деформации сдвига, но и деформации сжатия — растяжения.

ти, возникающие при решении дисперсионного уравнения (44) относительно переменной q , становятся такими же, как и для нулевого приближения (см., например, [22]).

Если рассматривать колебания с волновым вектором \mathbf{q} , ориентированным вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, то в нулевом приближении в каждом из этих направлений будут распространяться без затухания две поперечные и одна продольная волны [22]. Поскольку тепловая и ориентационная релаксация не приводят к перенормировке модуля сдвига ($\tilde{\lambda}_{1212} \equiv C_{44}^{(\infty)}$), их учет приводит к частотной дисперсии скорости и затуханию только продольных волн*. Для каждого из указанных направлений уравнение (44), как и в отсутствие дисперсии, распадается на три простых уравнения: два из них описывают незатухающие поперечные волны (индекс « t »), а третье — затухающую продольную волну (индекс « l »). В линейном приближении по параметрам R_W и R_{or} эти уравнения имеют вид:

для поперечных волн

$$\omega = s_{l1}^{(\infty)}(\mathbf{n})q, \quad \omega = s_{l2}^{(\infty)}(\mathbf{n})q; \quad (46)$$

для продольной волны

$$\omega = \left\{ 1 - A(\mathbf{n}) \left[\frac{R_{or}}{1 - i\tau_{or}\omega} + \frac{i\omega\tau_W R_W}{1 + i\tau_W\omega} - \frac{R_{W0}}{(1 - i\tau_{or}\omega)(1 + i\tau_W\omega)} \right] \right\}^{1/2} s_l^{(\infty)}(\mathbf{n})q. \quad (47)$$

Здесь $A(\mathbf{n})$ — безразмерная комбинация из компонент тензора $\lambda_{iklm}^{(\infty)}$, имеющая положительную величину порядка единицы. В этом соотношении фигурируют также два параметра с размерностью времени: $\tau_{or} = \tau^{(0)}(T)$ — время ориентационной релаксации, которое зависит от температуры; $\tau_W = \tau_W(\mathbf{n}, T)$ — время тепловой релаксации, которое зависит как от температуры, так и от направления распространения волны. Времена релаксации определяются формулами

$$\tau_{or}(T) = \frac{\tau_0 \exp(U_p/kT)}{1 + \exp(\Delta/kT)},$$

$$\tau_W(\mathbf{n}, T) = \chi(T) \left[s_l^{(\infty)}(\mathbf{n}) \right]^{-2}. \quad (48)$$

Формулы, связывающие скорости звуковых волн $s_{l1}^{(\infty)}(\mathbf{n})$, $s_{l2}^{(\infty)}(\mathbf{n})$ и $s_l^{(\infty)}(\mathbf{n})$ с адиабатическими модулями упругости, для рассматриваемых кристаллографических направлений хорошо известны (см., например, [22]). Связь коэффициента $A(\mathbf{n})$ с модулями определяется соотношениями

$$A = \frac{C_{11}^{(\infty)} + 2C_{12}^{(\infty)}}{3C_{11}^{(\infty)}}, \text{ направление } \langle 100 \rangle;$$

$$A = \frac{2(C_{11}^{(\infty)} + 2C_{12}^{(\infty)})}{3(C_{11}^{(\infty)} + C_{12}^{(\infty)} + 2C_{44}^{(\infty)})}, \text{ направление } \langle 110 \rangle;$$

$$A = \frac{C_{11}^{(\infty)} + 2C_{12}^{(\infty)}}{C_{11}^{(\infty)} + 2C_{12}^{(\infty)} + 4C_{44}^{(\infty)}}, \text{ направление } \langle 111 \rangle.$$

Сравнивая дисперсионное уравнение (47) с выражением (45), легко получить формулы, описывающие частотную дисперсию скорости и затухание продольной волны. В линейном по параметрам R_W , R_{or} и R_{W0} приближении имеем

$$\frac{s_l^{(\infty)}(\mathbf{n}) - s_l(\mathbf{n}, \omega)}{s_l^{(\infty)}(\mathbf{n})} = \frac{A(\mathbf{n})}{2} \left[\frac{R_{or}}{1 + \tau_{or}^2 \omega^2} + \frac{R_W \tau_W^2 \omega^2}{1 + \tau_W^2 \omega^2} - \frac{R_{W0}(1 + \tau_{or} \tau_W \omega^2)}{(1 + \tau_{or}^2 \omega^2)(1 + \tau_W^2 \omega^2)} \right], \quad (50)$$

$$\delta(\mathbf{n}, \omega) = \pi A(\mathbf{n}) \left[\frac{R_{or} \tau_{or} \omega}{1 + \tau_{or}^2 \omega^2} + \frac{R_W \tau_W \omega}{1 + \tau_W^2 \omega^2} - \frac{R_{W0}(\tau_{or} - \tau_W) \omega}{(1 + \tau_{or}^2 \omega^2)(1 + \tau_W^2 \omega^2)} \right]. \quad (51)$$

Скорость и декремент волны зависят от ее частоты ω и направления распространения \mathbf{n} , но более существенной является зависимость этих величин от температуры. Последняя определяется сравнительно слабыми зависимостями $R_{or}(T)$, $R_W(T)$, $R_{W0}(T)$ и намного более значительными зависимостями $\tau_{or}(T)$ и $\tau_W(T)$. Наибольший интерес с точки зрения информативности имеет акустическая спектроскопия кристалла в окрестности температур $T_m(\omega)$, определяемых условием релаксационного резонанса $\omega\tau(T) \approx 1$: этим температурам соответствуют пики на зависимости $\delta(T)$ и размытые ступеньки на зависимости $s(T)$.

В случае фуллерита C_{60} каждому из обсуждаемых здесь релаксационных эффектов (ориентационной и тепловой релаксации) должен, вообще говоря, соответствовать свой релаксационный резонанс при температурах $T_m^{(or)}(\omega)$ и $T_m^{(W)}(\omega, \mathbf{n})$, которые определяются уравнениями

$$\omega\tau_{or}(T) \approx 1, \quad \omega\tau_W(\mathbf{n}, T) \approx 1. \quad (52)$$

Согласно (51) и (52), высота пиков поглощения пропорциональна величине параметров R_{or} и R_W и через них связана с исходными параметрами теории и несколькими параметрами, доступными прямому экспериментальному измерению:

$$\delta_m^{(or)} = \delta(T_m^{(or)}) = \frac{\pi A f \gamma v_\Delta}{2B^{(\infty)} \Delta}, \quad (53)$$

$$\delta_m^{(W)} = \delta(T_m^{(W)}) = \frac{\pi A \alpha^2}{2B^{(\infty)} \xi}. \quad (54)$$

Регистрация релаксационных пиков расширяет возможности получения эмпирических оценок для феноменологических параметров теории. В частности, используя (36) и (53) и пренебрегая различиями между $B^{(0)}$ и $B^{(\infty)}$, получаем

$$\frac{v_\Delta}{\Delta} = \frac{2\delta_m^{(or)}}{\pi A \kappa_{or} T_m^{(or)}}. \quad (55)$$

В первом приближении по малым релаксационным параметрам из формул (37) и (55) вытекает также соотношение, в которое входят только величины, доступные прямому экспериментальному измерению:

$$C_P^{(or)} = \frac{\pi A B T_m^{(or)} \kappa_{or}^2}{2\delta_m^{(or)}}. \quad (56)$$

Это соотношение позволяет оценить относительный вклад ориентационных возбуждений молекул в тепловые характеристики фуллерита в области существования ориентационной жидкости (T_g , T_c).

К настоящему времени низкотемпературная фаза фуллерита C_{60} довольно детально изучена методами высокочастотной акустической спектроскопии, хотя, к сожалению, большинство исследований относится к поликристаллам. Для сравнения полученных выше соотношений с экспериментом мы воспользуемся результатами работ [15,16] и приведенными в этих работах результатами других исследований. Экспериментальные данные приводят к

следующим оценкам: $A \approx 0,5-0,6$, $B \approx 10$ ГПа, $T_m^{(or)} \approx 215$ К, $\delta_m^{(or)} \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Подставляя эти значения и значение $\kappa_{or} \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ в формулу (56), получим для ориентационного вклада в теплоемкость фуллерита величину $C_P^{(or)} \approx 3,3 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1} \approx 150 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (возможная неточность такой оценки имеет величину порядка 20%). Эксперимент показывает [15], что теплоемкость C_P в температурном интервале 100–200 К остается постоянной и имеет величину, совпадающую с полученной выше оценкой. Такое совпадение позволяет утверждать, что в области существования ориентационной жидкости (T_g, T_c) тепловые характеристики фуллерита C_{60} определяются преимущественно тепловым возбуждением гексагональных конфигураций молекул: в этой области, в первом приближении, $\kappa \approx \kappa_{or} = \text{const}$ и $C_P \approx C_P^{(or)} = \text{const}$. Разумеется, этот вывод не распространяется на непосредственную окрестность температуры T_c , где существуют аномалии тепловых характеристик, связанные с фазовым переходом.

Подставляя приведенные выше экспериментальные значения параметров фуллерита в формулу (55), получим для константы деформационного потенциала оценку $v_\Delta \approx 2\Delta$. Принимая во внимание оценки, полученные в разд. 2, приходим к заключению, что $v_p > v_h$ и с относительной точностью порядка 20%

$$v_p \approx v_h \approx 2 \text{ эВ}, \quad v_\Delta \approx 24 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}.$$

Использование экспериментальных данных о зависимости температуры пика $T_m^{(or)}$ от частоты ультразвука [15,16] вместе с условием резонанса (52) и формулой (48) для $\tau_{or}(T)$ приводит к следующим оценкам для параметров двухъямного потенциала:

$$U_p \approx U_h \approx 0,3 \text{ эВ}, \quad \tau_0 \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ с}.$$

Целесообразно также оценить величину параметра решеточно-ориентационного взаимодействия γ , или соответствующего ему безразмерного параметра ϵ_h :

$$\epsilon_h = \frac{\gamma}{B} = \frac{\kappa_{or} \Delta}{k} \Phi \left(\frac{\Delta}{kT} \right), \quad \Phi(x) = \frac{(1 + e^x)^2}{x^2 e^x}. \quad (57)$$

В интересующей нас области температур (T_g, T_c) функция $\Phi(x)$ изменяется примерно от 3 до 17, поэтому для середины этого интервала справедлива оценка $\epsilon_h \sim 8 \cdot 10^{-2}$. Достаточно большая величина этого параметра и является, по

существо, причиной определяющего влияния ориентационных возбуждений на тепловые и акустические свойства фуллерита.

В заключение данного раздела обратим внимание на высокие демпфирующие свойства низкотемпературной фазы фуллерита C_{60} . Твердые тела, для которых логарифмический декремент упругих колебаний достигает значений $\delta \geq 10^{-2}$, по существующей классификации [23] относятся к высокодемпфирующим материалам. Как правило, этим свойством обладают сложные металлические сплавы при температурах порядка и выше комнатной. Фуллерит C_{60} принадлежит к тем немногим материалам, которые сохраняют высокодемпфирующие свойства в широкой области низких температур. Выполненный выше анализ показывает, что физической причиной, определяющей это свойство, является большая величина параметра решеточно-ориентационного взаимодействия.

Заключение

1. Предложена микроскопическая детализация феноменологической модели двухъямных ориентационных состояний (пентагональных и гексагональных конфигураций), которая широко используется для описания различных физических свойств низкотемпературной фазы фуллерита C_{60} , существующей ниже температуры фазового перехода $T_c = 260$ К. Введена совокупность микроскопических параметров, характеризующих термически активированные переходы между p - и h -конфигурациями (величины барьеров U_p, U_h и их разность $\Delta = U_p - U_h$, характерный период молекулярных либраций τ_0), а также набор констант деформационного потенциала v_p, v_h и v_Δ , характеризующих влияние деформаций решетки фуллерита на указанные барьеры и их разность. Получено простое кинетическое уравнение, описывающее релаксацию неравновесных заселенностей p - и h -конфигураций.

2. Полумикроскопическая модель двухъямных ориентационных состояний и ее следствия сопоставлены с термодинамическими соотношениями для макроскопических физических характеристик фуллерита, полученными в результате анализа экстремальных свойств свободной энергии для процессов нагрева, квазистатического и динамического деформирования.

3. Выведены соотношения, связывающие структурные и термодинамические характеристики фуллерита, доступные экспериментальным

измерениям, с микроскопическими параметрами модели двухъямных состояний.

4. Получены выражения для комплексных модулей упругости фуллерита, связывающие его механические характеристики с параметрами модели двухъямных состояний, вычислены и проанализированы релаксационные добавки к скоростям и коэффициентам затухания звуковых волн.

5. Путем сопоставления выводов теории с результатами экспериментальных измерений структурных, тепловых и акустических характеристик фуллерита получены эмпирические оценки для микроскопических параметров двухъямных ориентационных состояний: $U_p \approx U_h \approx 0,3$ эВ, $\Delta \approx 12 \cdot 10^{-3}$ эВ, $v_p \approx v_h \approx 24 \cdot 10^{-3}$ эВ.

6. Показано, что большие эффекты теплового расширения и акустического поглощения, характерные для низкотемпературной фазы фуллерита C_{60} , обусловлены относительно большой величиной интенсивности взаимодействия вращательных степеней свободы молекул с деформациями кристаллической решетки. Получена формула, определяющая величину и температурную зависимость безразмерного коэффициента решеточно-ориентационного взаимодействия в области существования ориентационной жидкости, а также эмпирическая оценка величины этого коэффициента $\epsilon_h \sim 8 \cdot 10^{-2}$.

Авторы считают своим приятным долгом приурочить данную публикацию к 70-летию юбилею проф. А. М. Косевича и выразить благодарность за высокую честь принадлежать к его научной школе.

Авторы искренне признательны С. В. Лубенцу, В. Г. Манжелию, М. А. Стржемечному за интерес к работе и полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке проф. Г. Косторца (Институт прикладной физики, Цюрих) и Швейцарского Национального научного фонда СЕЕС/NIS (проект № 7UKPJ048645).

1. P. A. Heiney, J. A. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanov, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, A. B. Smith, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
2. F. Gugenberg, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuhl, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
3. R. C. Yu, N. Tea, M. V. Salanon, D. Lorents, and R. Malhorta, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
4. M. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
5. M. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. London A* **442**, 129 (1993).

6. W. Schranz, A. Fnith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1993).
7. J. E. Fischer and P. A. Heiney, *J. Phys. Chem.* **54**, 1725 (1993).
8. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
9. 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), vol. 48, p. 150.
10. В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, Л. С. Фоменко, *ФНТ* **22**, 337 (1996).
11. O. Andersson, A. Soldatov, and B. Sundqvist, *Phys. Rev.* **B54**, 3093 (1996).
12. Н. А. Крамерс, *Physica* **7**, 284 (1940).
13. В. Новацкий, *Теория упругости*, Мир, Москва (1975).
14. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
15. N. P. Kobelev, Ya. M. Soifer, I. O. Bashkin, A. F. Gurov, P. Moravskii, and O. G. Rubchenko, *Phys. Status Solidi* **B190**, 157 (1995).
16. Ya. M. Soifer and N. P. Kobelev, *Mol. Mat.* **7**, 267 (1996).
17. М. А. Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика*, Наука, Москва (1983).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
19. 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. Руофф, *ФНТ* **21**, 465 (1995).
20. А. М. Косевич, В. Д. Нацик, *ФНТ* **8**, 1250 (1966).
21. В. С. Постников, *Внутреннее трение в металлах*, Металлургия, Москва (1969).
22. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
23. K. Sugimoto, *Met. Inst. Sci. and Res.* **35**, 31 (1978).

Theory of orientational relaxation in low-temperature phase of fullerite C_{60}

V. D. Natsik and A. V. Podolskiy

The phenomenological model of double well orientation states which are pentagonal and hexagonal configurations of molecules, is widely used to describe a low-temperature phase of solid C_{60} . A microscopic detailing of the model is proposed. A simple kinetic equation and a set of thermodynamical relations between crystal lattice strain, concentration of orientation excitations of molecules and temperature are obtained. The basic physical properties of the low-temperature phase, such as orientation glass-transition, heat capacity, thermal expansion, rheological properties and elastic vibrations damping are described on the unified basis. The conclusions of the theory are compared with the experimental data, and empirical estimates for the parameters of double well states and lattice-orientation interaction are obtained. The high values of thermal expansion and acoustic damping above the glass-transition temperature are found to be resulted from the intensive lattice-orientation interaction.

