

## О ВЕЛИЧИНАХ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА ФУЛЛЕРИТА $C_{60}$ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Михальченко В.П., Моцкин В.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, Черновцы, Украина

Многие молекулярные кристаллы обладают высокосимметричными кубическими решетками, в которых силы межмолекулярного взаимодействия, главным образом центральные и короткодействующие. Поэтому учет взаимодействий между ближайшими соседями может оказаться достаточным для реалистической оценки их многих решеточных свойств [1].

Нами определены величины параметров Грюнайзена  $\gamma_p$  ориентационно-разупорядоченной г.ц.к. фазы фуллерита  $C_{60}$  в интервале 260÷300 К с помощью соотношений, полученных одним из авторов [2] применительно к температурному ослаблению интенсивностей рентгеновских интерференций г.ц.к. решеток. На основе рентген-дифрактометрических данных температурных зависимостей периода решетки  $a(T)$  и термического расширения  $\alpha(T)$  [3], величины температуры Дебая  $\Theta_p=53.9$  К при  $T=300$  К [4], имеем:

$$\gamma_p = -\frac{g \cdot a}{6\sqrt{2}f} - \frac{1}{3}, \quad (1)$$

где  $f$  – константа жесткости связи

$$f = 0.1397 \left( \frac{k}{\hbar} \right)^2 m \Theta_p^2, \quad (2)$$

$M$  – масса молекулы  $C_{60}$  ( $M=1.2 \cdot 10^{-21}$  г),  $g$  – константа ангармонизма 3-го порядка:

$$g = -\frac{4\alpha \cdot a f^2}{k\sqrt{2}} - \frac{4f}{a} \quad (3)$$

$k$  и  $\hbar$  – постоянные Больцмана и Планка,  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения.

Определенная по (1) с использованием соответствующих численных значений  $a$ ,  $\alpha$ ,  $\Theta_p$  приведенных в [3, 4], величина  $\gamma_p=8.27$ , что заметно превосходит среднее значение термодинамического параметра  $\gamma_T = \frac{3\alpha V}{\chi C_V} \approx 3$  типичных молекулярных кристаллов ( $V$  –

молекулярный объем,  $\chi$  – изотермическая сжимаемость,  $C_V$  – изохорическая теплоемкость). С другой стороны величина  $\gamma_p$  оказалась достаточной близкой к  $\gamma_{lat} \approx 8$  в области низких температур  $T < 70$  К, в которой вклад внутримолекулярных колебаний в  $C_V$  еще незначителен [3]. Однако, при  $T \approx 300$  К, обусловленная трансляционными и либрационными колебаниями решетки фуллерита  $C_{60}$  согласно [3] величина  $\gamma_{lat} \approx 2.86$ , т.е. близка к  $\gamma_T$  кристаллов (отвердевших благородных газов), у которых либрационные колебания вообще отсутствуют (именно по этой причине в кристаллах, в отличие от твердых двухатомных молекулярных решеток галогенов, не наблюдается каких-либо фазовых переходов от  $T=0$  вплоть до  $T=T_{плав}$  [5]).

Тем не менее, величину либрационного вклада в  $\gamma_{lat}$  для кубической решетки можно оценить по отклонению от соотношения Коши  $C_{44}-C_{12}$  ( $C_{ij}$  – в обозначениях В. Фойгта).

Следуя [6] имеем:

$$C_{44} - C_{12} = \frac{27}{V_Z} \gamma^2 k T \quad (4)$$

и, соответственно, следуя [7]

$$C_{44} - C_{12} = \frac{I\omega_0^2}{2a^3}, \quad (5)$$

где  $V_Z = \frac{a^3}{4}$ ,  $I$  – момент инерции молекулы  $C_{60}$ ,  $\omega$  – наименьшее значение частот

Мандельштам-Рамана в пределе  $\vec{q} = 0$  ( $\vec{q}$  – волновой вектор). Используя соответствующие численные значения, а именно  $I=14.9 \cdot 10^{-37}$  г·см<sup>2</sup>,  $V_Z=7.4 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>,  $\omega_0=21.8$  см<sup>-1</sup> [7] получим  $\gamma_{либр}=0.72$ , что достаточно близко к  $\gamma_{либр}<0.5$ , определенной в [3] из анализа теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  в широких интервалах температур.

Однако гигантские температурные изменения параметра Грюнайзена  $\gamma_0$  фуллерита  $C_{60}$  обнаружены экспериментально в работе [9]: при  $T=3.0$  К величина  $\gamma_0 = -40$ , а при понижении температуры всего на 1 К, величина  $\gamma_0 \approx -300$ . Такие катастрофические изменения  $\gamma_0$  находят свое объяснение в деформировании системы туннельных уровней энергетического спектра фуллерита  $C_{60}$ , связанных с концентрацией так называемых гексагональных и пентагональных конфигураций [10]. Однако вопрос о точных количественных расчетах  $\gamma_0$  (ориентационного аналога термодинамического параметра Грюнайзена) по мнению авторов [10] остается открытым.

Столь необычная экспериментальная ситуация в разбросах абсолютных значений и знаков параметров Грюнайзена  $\gamma$ , а также их температурных зависимостей применительно к фуллериту  $C_{60}$ , стимулирует постановку новых экспериментальных исследований.

По нашему мнению к таким исследованиям можно отнести:

1. Измерения температурных зависимостей интенсивностей  $I(T)$  и сдвига рентгеновских интерференций высоких порядков типа  $(hhh)$  фуллерита  $C_{60}$  в широких интервалах температур, включая окрестности фазовых переходов при  $T \approx 260$  К и  $T \approx 90$  К (ориентационного и “стекольного” соответственно).

2. Измерения барических зависимостей интенсивностей  $I(P)$  и периода решетки  $a(P)$  при постоянной температуре  $T < 3$  К.

По экспериментальным данным п.1 при  $T > \Theta_p$  может быть определена непосредственно  $\gamma_p = -\frac{d \ln \Theta_p}{d \ln V} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \langle \omega^{-2} \rangle}{d \ln V}$ , ( $\langle \omega^{-2} \rangle$  – второй отрицательный момент функции спектрального распределения частот трансляционных и либрационных колебаний), константы ангармонизма третьего и четвертого порядков, фигурирующие в разложении решеточного потенциала по степеням соответствующих смещений.

По экспериментальным данным п.2 могут быть определены непосредственно знак и абсолютное значение ориентационного параметра Грюнайзена  $\gamma_0$  фуллерита  $C_{60}$ . Действительно, следуя [10] барическая зависимость  $I(P)$  при постоянной температуре, имеет вид  $I(P) \propto I(0) \exp(\gamma \chi P)$ , откуда следует, что при  $\gamma < 0$  вместо возрастания интенсивности с ростом  $P$ , как это имеет место для обычных (немолекулярных) г.ц.к.-кристаллов, где  $\gamma > 0$ , обнаружится значительное ослабление интенсивностей с ростом  $P$  для фуллерита  $C_{60}$ .

Принимая численные значения  $\gamma_0 = -300$  [9],  $\chi = 0.9 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/дин [3] при  $T=2$  К и  $P=10^2$  атм  $= 9.81 \cdot 10^7$  дин/см<sup>2</sup>, получим для фуллерита  $C_{60}$ :  $I(P)/I(0) \propto \exp(-0.26) = 0.77$ , т.е. изменение  $I(P)$  может быть легко обнаружено при столь малых гидростатических давлениях даже фотографическим методом регистрации интенсивностей.

Кроме того, из данных барической зависимости периода решетки  $a(P)$  при  $T=2.0$  К

определяются величины  $\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ ,  $\chi(P) = aP + bP^2$  и параметр Грюнайзена  $\gamma_{SL}$  по соотношению Ландау-Слейтера:  $\gamma_{SL} = -\frac{2}{3} + \frac{b}{a^2}$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные Бриджмена первого и второго порядков (см. напр. [12]).

Весьма интересным представляется определение  $\gamma_T$  непосредственно из данных измерений поглощенной кристаллом энергии мощного лазерного излучения в импульсном режиме при постоянном объеме (см. напр. соотношение (1.31) в [13]).

## Литература

1. И.Г. Каплан // Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, М.: Наука, 1972, 213 с.
2. В.П. Михальченко // Укр.Физ.Журн. 10, 346, 1965.
3. Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стрежемечный // ФНТ, 25, 964, 1999.
4. L. Shebanovs, J. Maniks, J. Kalnas // Journ. Cryst. Growth, 234, 202, 2002.
5. В.П. Михальченко, С.А. Чорней // Укр.Физ.Журн. 20, 1021, 1975.
6. W. Ludwig // Springer Tracts in Modern Physics, v.43, 1967, p.26.
7. W. Cochran, G.S. Pawley // Proc.Roy.Soc. A280, 1380, 1, 1964.
8. P.J. Horoyski, M.L. Thewalt // Phys.Rev. B48, 15, 11446, 1993.
9. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Eelson, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, B. Sundquist, B.G. Udovichenko // Fizika Nizkikh Temperatur, 29, 432, 2003.
10. В.Д. Нацик, А.В. Подольский // ФНТ, 26, 1155, 2000.
11. В.П. Михальченко, В.А. Меленевский-Грищенко // Укр.Физ.Журн. 13, 1743, 1968.
12. К.А. Gshneidner // Solid State Phys. 16, 366, 1964.
13. D.C. Wallace // Thermodynamics of Crystals, N.-Y.: J. Wiley, 1972, p. 484.