

О функции спектрального распределения частот трансляционных колебаний гцк-решетки фуллерита C_{60}

© В.П. Михальченко, В.В. Моцкин

Институт термоэлектричества Национальной академии наук Украины и Министерства образования Украины, 58002 Черновцы, Украина

E-mail: vimot@bk.ru

(Поступила в Редакцию 26 июля 2005 г.)

Методом суперпозиции получена функция спектрального распределения частот $g(\omega)$ трансляционных колебаний решетки гцк-фазы фуллерита C_{60} при $T = 300$ К. Рассчитанные с помощью $g(\omega)$ вклад трансляционных колебаний в теплоемкость C_V фуллерита C_{60} и рентгеновская характеристическая температура Θ_R , фигурирующая в показателе экспоненциала фактора Дебая–Уоллера, находятся в хорошем согласии с экспериментом. Отмечается, что либрационные и внутримолекулярные колебания решетки фуллерита C_{60} не вносят заметного вклада в температурное ослабление интенсивностей рентгеновских интерференций при $T = 300$ К. Рассчитанная по рентгенографическим данным величина параметра Грюнайзена γ_{mod} согласуется с термодинамической γ_{lat} при $T \leq 80$ К, но существенно превосходит γ_{lat} при $T \approx 300$ К. Предложена постановка новых рентген-дифрактометрических экспериментов, обеспечивающих независимое определение аномально высоких отрицательных значений γ_0 — ориентационного аналога параметра Грюнайзена.

PACS: 63.20.Dj, 63.22.+m, 81.05.Tr

1. Введение

При анализе термодинамических свойств кристаллических твердых тел, обусловленных колебаниями решетки в широких интервалах температур и давлений, подробная информация о колебаниях, содержащаяся в законах дисперсии $\omega(\mathbf{q})$ (ω — частота, \mathbf{q} — волновой вектор), не является строго необходимой: достаточно знать лишь распределение колебаний по частотам, т.е. их спектральную плотность $g(\omega)$ (см. [1,2]).

Развитый в [3] метод восстановления функции $g(\omega)$ кристаллических решеток кубической симметрии путем суперпозиции дебаевского и эйнштейновского спектров и ее использование в расчетах физических свойств кристаллов, прямо или косвенно зависящих от спектра, показали хорошее согласие с экспериментом. Несколько позже в [3] было показано, что с помощью $g(\omega)$, рассчитанной по [3], может быть определена с приемлемой точностью корреляционная функция, фигурирующая в выражении для дважды дифференцированного сечения рассеяния тепловых нейтронов на колебаниях решетки.

Таким образом, представляется актуальным модифицировать метод суперпозиции [3] применительно к новому классу молекулярных кристаллов-фуллеритов, в решетке которых расположены гигантские куполообразные углеродные молекулы общей формулы C_{2n} ($10 \leq n \leq 120$).

В настоящее время установлено (см., например, [5]), что межмолекулярное взаимодействие в наиболее изученных и стабильных фуллеритах C_{60} характеризуется в основном слабыми центральными силами Ван-дер-Ваальса с небольшой „примесью“ ковалентности, а при $T = 260$ К наблюдается переход из плотноупакованной гцк-фазы $Fm\bar{3}m$ в простую кубическую $Pa\bar{3}$

и при $T \sim 90$ К — переход в состояние ориентационного стекла.

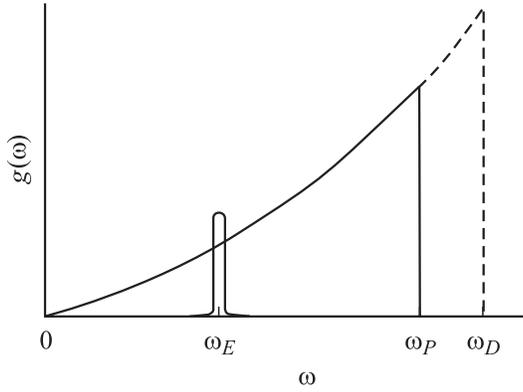
При образовании кристаллов фуллерита внутренняя структура молекул фактически не изменяется и межмолекулярные расстояния примерно на порядок больше межатомных. Как и в обычных молекулярных кристаллах, энергия связи молекул в фуллерите C_{60} намного меньше внутримолекулярной, вследствие чего частоты трансляций, либраций и вращений в решетке фуллерита существенно ниже частот внутренних колебаний атомов углерода в молекуле C_{60} .

Вместе с тем фуллериты уникальны в том отношении, что допускают легирование не только атомами любых размеров (от водорода до урана), но также и соединениями (например, хлороформом и бромформом [6]). Именно поэтому фуллериты являются основой перспективных материалов для нового поколения приборов и устройств микро- и наноэлектроники, сверхпроводящей электроники, термоэлектрического приборостроения [7], прецизионной измерительной техники и т. п.

Цель настоящей работы — рассчитать методом суперпозиции [3] функцию спектрального распределения частот трансляционных колебаний $g(\omega)$ молекулярной решетки гцк-фазы фуллерита C_{60} при $T = 300$ К. Насколько нам известно, к настоящему времени $g(\omega)$ еще не определена.

2. Расчет $g(\omega)$ и обсуждение результатов ее применения

Следуя методике, описанной в [3], функцию $g(\omega)$ трансляционных колебаний одноатомных решеток кубической симметрии можно представить в виде суперпози-



Спектральное распределение $g(\omega)$ частот трансляционных колебаний решетки гцк-фазы фуллерита C_{60} при $T \approx 300$ К.

ции дебаевского и эйнштейновского спектров

$$g(\omega) = 3N \left[\frac{3\omega^2}{\omega_D^3} + \frac{N_E}{N} \delta(\omega - \omega_E) \right], \quad (1)$$

где ω_D, ω_E — частоты Дебая и Эйнштейна, N_E — число колебаний с частотой ω_E , $\delta(\omega - \omega_E)$ — дельта-функция Дирака.

В комбинированном спектре предельная частота ω_D параболического распределения должна быть заменена решеточной $\omega_L < \omega_D$ с учетом условия сохранения числа трансляционных колебаний, равного $3N$.¹

Неизвестные параметры комбинированного спектра $g(\omega)$, а именно ω_L, ω_E и N_E/N , определяются из условия нормировки и равенства четных положительных моментов $\langle \omega^n \rangle$ ($n = 2, 4, \dots$) функции $g(\omega)$ величинам, получаемым из теории решетки, учитывающей явно кристаллическую структуру.

Применительно к гцк-решеткам с центральным взаимодействием в первой и второй координационных сферах задача восстановления $g(\omega)$ сводится к решению алгебраических уравнений десятой, пятой и третьей степени [3]. После несложных преобразований соответствующее уравнение десятой степени относительно $x = \omega_L/\omega_D$ можно представить в виде

$$\frac{12}{175} x^{10} - \frac{3}{7} x^7 + \frac{6}{5} \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_D^2} x^5 - \frac{\langle \omega^4 \rangle}{\omega_D^4} x^3 = \frac{\langle \omega^2 \rangle^2}{\omega_D^4} - \frac{\langle \omega^4 \rangle}{\omega_D^4}, \quad (2)$$

где

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{1}{m} (4f_1 + 2f_2),$$

$$\langle \omega^4 \rangle = \frac{1}{m^2} (20f_1^2 + 6f_2^2 + 16f_1f_2), \quad (3)$$

m — масса атома (молекулы), f_1, f_2 — силовые константы взаимодействия между ближайшими и вторыми по близости соседями в гцк-решетке, которые

¹ Может оказаться, что $\omega_L > \omega_D$, для кристалла с высоким значением фактора упругой анизотропии $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) > 3$, где C_{ij} — упругие постоянные в обозначении В. Фойгта.

выражаются через упругие постоянные C_{ij}

$$f_1 = aC_{44},$$

$$f_2 = \frac{1}{4} a(C_{11} - C_{12} - C_{44}), \quad (4)$$

a — период решетки.

Относительное число колебаний с частотой Эйнштейна N_E/N и частота ω_E определяются из уравнений

$$N_E/N = 1 - x^3, \quad (5)$$

$$\frac{3}{5} x^5 + \frac{N_E}{N} \left(\frac{\omega_E}{\omega_D} \right)^2 = \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_D^2}. \quad (6)$$

Применительно к гцк-фазе фуллерита C_{60} величины, фигурирующие в (2)–(4), рассчитаны из литературных данных, а именно $m = 1.195 \cdot 10^{-21}$ г, $a = 14.156$ Å при $T \approx 300$ К из [5], значения C_{ij} (в GPa) и ω_D ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) из данных [8]: $C_{11} = 14.9$, $C_{12} = 8.6$, $C_{44} = 6.6$ и $\omega_D = 86.41$.

Результаты расчета $g(\omega)$ представлены в табл. 1 и на рисунке. Из данных табл. 1 и рисунка легко увидеть, что выполняется неравенство $\omega_E < \omega_L < \omega_D$. Согласно интерпретации [3], это означает, что влияние дисперсии трансляционных колебаний решетки фуллерита C_{60} на параметры спектра $g(\omega)$ является доминирующим по сравнению с анизотропией колебаний: для фуллерита C_{60} , согласно [8], $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 2.09$, т. е. не слишком отличается от $A = 1$ для упруго изотропных кубических кристаллов и несколько ниже ($A = 2.4$) среднего значения для гцк-решеток [9]. Представляется, однако, что интерпретацию [3] такого влияния нельзя признать строго обоснованной, поскольку компоненты тензора C_{ij} определяются акустической асимптотикой фононного спектра $\omega(\mathbf{q})$, которая по своей природе бездисперсионна.

Таблица 1. Параметры спектрального распределения $g(\omega)$ (ω в ед. $10^{11} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Theta = \hbar\omega/k$, К) при $T \approx 300$ К

N_E/N	ω_E	ω_L	ω_D	Θ_E	Θ_L	Θ_D
0.28	42.50	77.30	86.41	32.50	59.0	66.0

Вместе с тем полученная методом суперпозиции функция $g(\omega)$ удобна в прикладном смысле в отличие от $g(\omega)$, получаемой непосредственным расчетом из дисперсионных кривых $\omega(\mathbf{q})$: первая в отличие от второй (более информативной в отношении тонкой структуры типа особенностей Ван-Хова и др.) не требует интегрирования по спектру при количественном анализе многих термодинамических свойств.

2.1. Теплоемкость. По соотношению (1) и данным табл. 1 температурная зависимость теплоемкости $C_V^L(T)$, обусловленная вкладом трансляционных колеба-

Таблица 2. Теплоемкость $C_V^L(T)$ фуллерита (в cal/mole · К), обусловленная трансляционными колебаниями молекул C_{60}

T, K	40	50	60	100	150	200	240	290
$C_V^L(T)$ расчет	5.47	5.59	5.66	5.86	5.91	5.93	5.94	5.95
$C_V^L(T)$ эксперимент	5.65*	5.60	5.49**	5.90	5.92	5.94	5.95	5.96

* Согласуется с рассчитанной при $T = 60 K$,

** Согласуется с рассчитанной при $T = 40 K$.

ний, определяется как

$$C_V^L(T) = 3Nk \left[\left(1 - \frac{N_E}{N}\right) D\left(\frac{\Theta_L}{T}\right) + \frac{N_E}{N} P\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \right], \quad (7)$$

где $\Theta_L = \hbar\omega_L/k$, $\Theta_E = \hbar\omega_E/k$, $D\left(\frac{\Theta_L}{T}\right)$, $P\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$ — функции Дебая и Планка–Эйнштейна соответственно.

В табл. 2 представлена зависимость $C_V^L(T)$, рассчитанная по (7) с использованием табулированных значений $D\left(\frac{\Theta_L}{T}\right)$ и $P\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$ [10], и экспериментальная зависимость $C_V^L(T)$, полученная нами из данных табл. 2 работы [11]: $C_V^L(T) = C_V^{\text{ex}}(T) - C_V^{\text{rot}}(T) - C_V^{\text{in}}(T)$ в интервале 40–290 К, где $C_V^{\text{rot}}(T)$ и $C_V^{\text{in}}(T)$ — вклады вращательных и внутримолекулярных степеней свободы в общую $C_V^{\text{ex}}(T)$.

Как видно из табл. 2, согласие рассчитанных и экспериментальных величин $C_V^L(T)$ вполне удовлетворительное, за исключением $T = 40$ и $60 K$, что может быть обусловлено неточностью оценки вкладов в общую $C_V^{\text{ex}}(T)$ соответствующих C_V^{rot} и C_V^{in} [11], вследствие чего возникает нереальная ситуация: $C_V^L(60) < C_V^L(40)$ (см. вторую строку табл. 2).

Естественно, что при сравнении рассчитанных $C_V^L(T)$ с экспериментальными значениями мы по понятным причинам избежали аномалий $C_V^L(T)$ в окрестности температур фазовых переходов при $T \approx 90$ и $\approx 260 K$.

Используя рассчитанную в табл. 2 величину $C_V^L(T)$ при $T = 290 K$, можно определить высокотемпературное предельное значение температуры Дебая $\Theta_\infty^2 = \left(\frac{\hbar}{k}\right)^2 \langle \omega^2 \rangle$, фигурирующей в известном разложении Тирринга в области $T > \Theta_\infty/2\pi$ [3],

$$C_V = 3Nk \left(1 - \frac{1}{12} \left(\frac{\Theta_\infty}{T}\right)^2 + \frac{1}{240} \left(\frac{\Theta_\infty}{T}\right)^4 - \dots \right). \quad (8)$$

В результате получаем $\Theta_\infty = 43.7 K$, что находится в хорошем согласии с величиной $\Theta_D = 45.0 K$ при $T = 290 K$, определенной в [11] из данных скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн в поликристаллическом компакте фуллерита C_{60} .

С другой стороны, полученная в качестве одного из параметров спектра $g(\omega)$ величина характеристической температуры Эйнштейна $\Theta_E = 32.5 K$ при $T \approx 300 K$

(табл. 1) заметно отличается от $\Theta_E = 39 K$, определенной в [12] путем оценки либрационного вклада в термическое расширение монокристаллического фуллерита C_{60} при $T = 6–12 K$.

Столь существенное различие ($\sim 20\%$) величин Θ_E обусловлено влиянием ангармоничности колебаний решетки фуллерита и в первом приближении может быть оценено путем расчета эффективной величины параметра Грюнайзена γ_E .

Действительно,

$$\gamma_E = -\frac{d \ln \omega_E}{d \ln V} = -\frac{d \ln \Theta_E}{d \ln V} = -V \frac{d \ln \Theta_E}{dV}, \quad (9)$$

где Θ_E является только функцией объема и зависит от температуры неявно. Считая γ_E постоянной и интегрируя (9) в пределах от 0 до $T = 293 K$, получим

$$\left(\frac{\Theta_{E,T}}{\Theta_{E,0}}\right) = \left(\frac{V_0}{V_T}\right)^{\gamma_E}, \quad (10)$$

где индекс 0 относится к абсолютному нулю.

Подставляя в (10) значения $V_0(10) = 416.7 \text{ cm}^3/\text{mole}$, $V_T(290) = 425.5 \text{ cm}^3/\text{mole}$, из данных табл. 1 в [11] и соответственно $\Theta_{E,T} = 32.5 K$, $\Theta_{E,0} = 39.0 K$ эффективная величина $\gamma_E = 7.3$, что существенно превосходит типичное среднее значение $\gamma_a \approx 3$ атомарных криокристаллов и простейших молекулярных кристаллов кубической симметрии [13].

Неравенство $\gamma_E \gg \gamma_a$ не является неожиданным, поскольку γ_E по существу представляет собой модальный параметр Грюнайзена, величина которого может радикально отличаться от термодинамического γ_G

$$\gamma_G = \frac{\beta}{\chi} \frac{V}{C_V} \quad (11)$$

(β — коэффициент объемного расширения, χ — изотермическая сжимаемость) не только по величине, но и по знаку (например, в сегнетоэлектриках типа „порядок–беспорядок“ [14]).

Расчет γ_G фуллерита по (11) при $T = 10 K$ с использованием $\beta = 1.48 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, $\chi = 0.9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, $V = 417 \text{ cm}^3/\text{mole}$ [11] и эйнштейновской теплоемкости $C_V^E = 4.81 \text{ cal/mol} \cdot K = 20.13 \cdot 10^7 \text{ erg/mole} \cdot K$ [10] показал, что величина $\gamma_G = 3.41$, т.е. достаточно близка к γ_a криокристаллов.

2.2. Фактор Дебая–Уоллера. Фактор Дебая–Уоллера $\exp[-2M(T)]$ находит широкое применение при анализе данных упругого (и неупругого) рассеяния кристаллами различных ионизирующих излучений и частиц с длинами волн де-Бройля, соизмеримыми с периодом решетки, в широких интервалах температур и давлений. Поэтому использование $g(\omega)$ для расчетов M -фактора представляет самостоятельный интерес. Применительно к рассеянию рентгеновских лучей одноатомными решетками кристаллов кубической симметрии величина

$2M(T)$ представляется в виде (см. [15])

$$2M(T) = \frac{12h^2T}{mk\Theta_R^2} \left[\phi\left(\frac{\Theta_R}{T}\right) + \frac{\Theta_R}{4T} \right] \sin^2 \frac{\vartheta}{\lambda^2} = \frac{16}{3} \pi^2 \langle u^2 \rangle \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}, \quad (12)$$

где ϑ , λ — угол скольжения и длина волны соответственно, Θ_R — рентгеновская характеристическая температура, $\langle u^2 \rangle$ — средний квадрат полного смещения атома из положения равновесия, $\phi(\Theta_R/T)$ — функция Дебая–Уоллера, табулированная в [15].

Из (12) следует, что Θ_R^{-2} определяется вторым отрицательным моментом функции $g(\omega)$, т.е. $\Theta_R^{-2} = (k/\hbar^2)^2 \langle \omega^{-2} \rangle$.

Вычислив отношение моментов $\langle \omega^{-2} \rangle_R / \langle \omega^{-2} \rangle_D$ из данных табл. 1 и $g_D(\omega) = (3/\omega_D^3)\omega^2$, получим

$$\langle \omega^{-2} \rangle_R / \langle \omega^{-2} \rangle_D = 1.392$$

и соответственно

$$\Theta_R = 0.847\Theta_D = 56.1 \text{ К},$$

т.е. $\Theta_R < \Theta_D = 66 \text{ К}$ [8], что является достаточно общим свойством кристаллических твердых тел (см., например, [16]).

В связи с этим уместно подчеркнуть, что эффективные величины $\Theta_{\text{эф}}$ (определенные из данных теплоемкости Θ_C , упругих постоянных Θ_{elast} , рассеяния различных излучений на колебаниях решетки, например, рентгеновского Θ_R , инфракрасного Θ_{IP} , γ -излучения Θ_γ , тепловых нейтронов Θ_N , электронов Θ_E и др.) должны отличаться как вследствие используемых типов усреднений по частотному спектру при расчетах $\Theta_{\text{эф}}$, так и избирательной чувствительностью соответствующих $\Theta_{\text{эф}}$ к различным участкам частотного интервала $[0, \omega_{\text{max}}]$ реальной функции $g(\omega)$, совпадающей с дебаевской $g_D(\omega)$ лишь в начальной низкочастотной области $\omega \leq 0.1\omega_{\text{max}}$. Образно говоря, различные физические свойства одного и того же кристаллического твердого тела представляются существенно различными величинами $\Theta_{\text{эф}}$, которые к тому же зависят от температуры как вследствие дисперсии (в области $T < \Theta_{\text{эф}}$), так и ангармоничности колебаний решетки (в области $T > \Theta_{\text{эф}}$).

Экспериментальная величина Θ_R^{ex} гцк-фазы фуллерита, определенная в [17] при $T \approx 300 \text{ К}$, весьма близка к рассчитанной $\Theta_R = 56.1 \text{ К}$, а именно $\Theta_R^{\text{ex}} = 53.9 \text{ К}$. В работе [17] не указана точность измерения Θ_R^{ex} (которая может достигать $\sim 2.5\%$), тем не менее можно утверждать, что вклад в температурное ослабление интенсивностей рентгеновских интерференций фуллерита C_{60} трансляционных колебаний при $T \approx 300 \text{ К}$ является доминирующим по сравнению с либрационными и внутримолекулярными.

Подчеркнем, что многие молекулярные кристаллы обладают плотноупакованными кубическими решетками, в которых силы межмолекулярного взаимодействия

главным образом центральные и короткодействующие. Поэтому зачастую учет взаимодействия только между ближайшими соседями достаточен для адекватной оценки их многих решеточных свойств (см., например, [18]).

С этой точки зрения представляется целесообразным, используя величину Θ_R , рассчитать модальный параметр Грюнайзена

$$\gamma_{\text{mod}} = -\frac{d \ln \Theta_R}{d \ln V} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \langle \omega^{-2} \rangle}{d \ln V}$$

применительно к плотноупакованной гцк-фазе фуллерита C_{60} . Следуя [15], для гцк-решеток с центральным взаимодействием ближайших соседей величина γ_{mod} определяется как

$$\gamma_{\text{mod}} = -\frac{g a}{6\sqrt{2}f} - \frac{1}{3}, \quad (13)$$

где силовая константа жесткости связи равна

$$f = 0.1397 \left(\frac{k}{\hbar} \right)^2 m \Theta_R^2, \quad (14)$$

а константа ангармонизма третьего порядка —

$$g = -\frac{4\alpha a f^2}{k\sqrt{2}} - \frac{4f}{a}, \quad (15)$$

α — коэффициент термического расширения.

Подставив соответствующие величины в (13)–(15), используя $\alpha = 19.2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и $a = 14.16 \text{ \AA}$ [11], получим $\gamma_{\text{mod}} = 8.27$, что заметно превосходит среднее значение $\gamma_G \approx 3$ термодинамического параметра Грюнайзена $\gamma_G = \frac{3\alpha}{\chi} \frac{V}{C_V}$ кристаллов. Не исключено, что такие различия между γ_{mod} фуллерита и γ_D отвердевших благородных газов могут быть обусловлены „масштабным“ фактором Θ_R на шкале температур в интервале от 0 до T_{melt} .

Действительно, для фуллерита C_{60} величина $\Theta_R \ll T_{\text{melt}}$, в то время как для кристаллов с легкими атомами (Ne, Ar) величина $\Theta_R > T_{\text{melt}}$, т.е. для них область $T > \Theta$ не реализуется [16].

С другой стороны, вклад вторых по близости соседей может несколько уменьшить величину γ_{mod} , однако этот вклад мал, в чем легко убедиться, оценив величину $f_2/f_1 = -0.11$ по формуле (4) и используя соответствующие C_{ij} .

Рассчитанная $\gamma_{\text{mod}} = 8.27$ согласуется с величиной $\gamma_{\text{lat}} \approx 8$, полученной в работе [11] (рис. 3) при температурах $T < 80 \text{ К}$ (при которых вклад внутримолекулярных колебаний фуллерита в C_V еще мал, как подчеркивалось в [11]). Это обстоятельство можно рассматривать как косвенное подтверждение малости вклада либрационных и внутримолекулярных колебаний атомов углерода фуллерита C_{60} в фактор Дебая–Уоллера.

При температуре $T = 300 \text{ К}$ величина γ_{lat} фуллерита, обусловленная трансляционными и либрационными колебаниями, согласно [11], равна 2.86, т.е. близка к $\gamma_G \approx 3$

кристаллов, у которых либрационные колебания вообще отсутствуют.²

Однако гигантские температурные изменения параметра Грюнайзена γ_0 фуллерита C_{60} обнаружены экспериментально в работе [12], при $T = 3.0$ К величина $\gamma_0 = -40$, а при понижении температуры всего на 1 К величина $\gamma_0 = -300$. Такие катастрофические аномалии γ_0 находят объяснение в деформировании системы туннельных уровней энергетического спектра фуллерита C_{60} , связанных с концентрацией так называемых гексагональных и пентагональных конфигураций [19]. Однако вопрос о точных количественных расчетах γ_0 (ориентационного аналога термодинамического параметра Грюнайзена), по мнению авторов [19], остается открытым.

По этому поводу заметим, что аномально высокие отрицательные значения γ_G известны и для некоторых немолекулярных кристаллов (см., например, [20]), где $\gamma_G = -42.8$ сверхпроводящего соединения V_3Si при $T_i = 224$ К (температура инверсии интенсивности рентгеновских отражений (440)).

Столь необычная экспериментальная ситуация в разбросах абсолютных значений и знаков параметров Грюнайзена γ , а также их температурных зависимостей для фуллерита C_{60} стимулирует постановку новых экспериментальных исследований.

По нашему мнению, к таким исследованиям можно отнести следующее.

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 $T \approx 260$ и ≈ 90 К.

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

По экспериментальным данным п. 1, при $T > \Theta_R$ могут быть определены

$$\gamma_R = -\frac{d \ln \Theta_R}{d \ln V} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \langle \omega^{-2} \rangle}{d \ln V},$$

константы ангармонизма третьего и четвертого порядков, фигурирующих в разложении решеточного потенциала по степеням смещений, и соответственно γ_{mod} с помощью соотношений, приведенных в [15].

По экспериментальным данным п. 2, могут быть определены непосредственно знак и абсолютное значение ориентационного параметра Грюнайзена γ_0 фуллерита C_{60} . Действительно, согласно [21], барическая зависимость $I(P)$ при постоянной температуре имеет вид $I(P) = I(0) \exp(\gamma \chi P)$, откуда следует, что при $\gamma < 0$ вместо возрастания интенсивности с ростом P , как это наблюдается в обычных гцк-кристаллах, где $\gamma > 0$, обнаружится значительное ослабление интенсивностей с ростом P для фуллерита C_{60} .

² Именно по этой причине в отвердевших благородных газах (в отличие от твердых галогенов) отсутствуют какие-либо фазовые переходы от $T \approx 0$ К до T_{melt} [17].

Принимая численные значения $\gamma_0 = -300$ [12], $\chi = 0.9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ [11] при $T = 2$ К и $P = 10^2 \text{ atm} = 9.81 \cdot 10^7 \text{ dyn/cm}^2$, получим для фуллерита C_{60}

$$I(P)/I(0) \simeq \exp(-0.26) = 0.77,$$

т.е. $I(P)$ может быть легко измерено 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 $\chi = -1/V(\partial V/\partial P)_T$, $\chi(P) = aP + bP^2$ и параметр Грюнайзена γ_{SL} по соотношению Ландау–Слейтера, $\gamma_{\text{SL}} = -2/3 + b/a^2$, где a и b — постоянные Бриджмена первого и второго порядков (см., например, [22]).

Весьма интересным представляется определение γ_G непосредственно из данных измерений поглощенной кристаллом энергии мощного лазерного излучения в импульсном режиме при постоянном объеме (см., например, формулу (1.31) в [23]).

3. Выводы

1) Методом суперпозиции дебаевского и эйнштейновского спектров получена функция распределения частот трансляционных колебаний решетки $g(\omega)$ разупорядоченной гцк-фазы фуллерита C_{60} при $T = 30$ К.

2) Рассчитанные с помощью $g(\omega)$ вклад трансляционных колебаний решетки фуллерита C_{60} в теплоемкость $C_V(T)$ в интервале 40–300 К и величина рентгеновской характеристической температуры Θ_R находятся в хорошем согласии с экспериментом.

3) Рассмотрены перспективы дальнейших исследований ангармонических свойств фуллеритов методами рентгеновской дифрактометрии в широких интервалах температур и давлений.

Авторы признательны академику НАН Украины Л.И. Анатычуку за поддержку работы и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] А.М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. Наука, М. (1972). 280 с.
- [2] В.П. Михальченко, В.Б. Лотоцкий. ФММ **32**, 6, 1300 (1971).
- [3] G. Leibfried, W. Brenig. Zs. Phys. **134**, 4, 451 (1953).
- [4] D.W. Weil. Zs. Phys. **233**, 2, 178 (1970).
- [5] В.Л. Колесниченко, В.М. Локтев. Энциклопедический словарь „Физика твердого тела“, т. 2. Наукова думка, Киев (1998). С. 466.
- [6] E. Koch. Phys. Rev. B **66**, 8, 081 401 (2002).
- [7] В.П. Михальченко, В.В. Моцкин. Термоэлектричество **3**, 107 (2004).
- [8] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Л.М. Соيفер, С.С. Хасанов. ФТТ **40**, 1, 173 (1988).
- [9] О. Андерсон. Динамика решетки. Физическая акустика / Под ред. У Мэзона. Мир, М. (1968). С. 62.

- [10] Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. Специальные функции. Наука, М. (1968). 334 с.
- [11] Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стрежемечный. ФНТ **25**, 8/9, 964 (1999).
- [12] А.Н. Александровский, А.С. Бакай, А.В. Долбин, В.Б. Эсельсон, Г.Е. Гадд, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей, С. Морикка, Б. Сандквист, Б.Г. Удовиченко. ФНТ **29**, 4, 432 (2003).
- [13] Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИЛ, М. (1950). С. 485.
- [14] L. Shebanovs, J. Maniks, J. Kalnas. J. Cryst. Growth **234**, 1, 202 (2002).
- [15] В.П. Михальченко. УФЖ **10**, 3, 346 (1965).
- [16] Квантовые кристаллы / Под ред. С.В. Венсовского. Мир, М. (1975). С. 230.
- [17] В.П. Михальченко, С.А. Чорней. УФЖ **20**, 7, 1021 (1975).
- [18] И.Г. Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. Наука, М. (1972). 213 с.
- [19] В.Д. Нацик, А.В. Подольский. ФНТ **26**, 11, 1155 (2000).
- [20] Е.И. Гешко, В.Б. Лотоцкий, В.П. Михальченко. УФЖ **21**, 2, 186 (1976).
- [21] В.П. Михальченко, В.А. Меленевский-Грищенко. УФЖ **13**, 11, 1743 (1968).
- [22] К.А. Gshneidner. Solid State Phys. **16**, 366 (1964).
- [23] D.C. Wallace. Thermodynamics of Crystals. J. Wiley, N.Y. (1972). P. 484.