

О релаксационном вкладе в сдвиговые модули упругости низкотемпературной фазы твердого C_{60}

© Н.П. Кобелев

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: kobelev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2001 г.)

В рамках феноменологической "двухуровневой" модели ориентационных состояний в низкотемпературной фазе твердого C_{60} рассчитан релаксационный вклад, связанный с переориентацией молекул в упругом поле звуковой волны, в эффективные сдвиговые модули упругости. При проведении расчета были приняты во внимание полярность оси вращения молекул C_{60} и возможность наличия ориентационных доменов в структуре низкотемпературной фазы. Проведено сравнение полученных оценок с данными проведенных ранее экспериментов.

Работа выполнена в рамках ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред: Фуллерены и атомные кластеры" (комплексный проект № 2).

Известно [1–4], что при охлаждении твердого C_{60} в области $T_c = 260$ К происходит ориентационный фазовый переход, при котором гранецентрированная кубическая решетка (fcc) превращается в простую кубическую (sc) с симметрией $Pa\bar{3}$. Однако ориентационная подвижность молекул C_{60} частично сохраняется и в низкотемпературной фазе [5] они могут поворачиваться вокруг оси типа [111] кристалла, причем для всех четырех молекул элементарной ячейки направления этих осей различны. При повороте молекул меняется их взаимная ориентация и соответственно энергия межмолекулярного взаимодействия; при этом, в зависимости от угла поворота, наблюдаются два минимума энергии: абсолютный (так называемая "пентагонная" ориентация) и относительный ("гексагонная" ориентация) [6–8]. Это нашло отражение в феноменологической модели двухъямного ориентационного потенциала [6,9–11], в которой молекула может занимать два энергетических положения, отличающихся примерно на 10 meV [6,10,12] и разделенных барьером величиной около 0.3 eV [5,10,12–14]. (В принципе, конечно, ориентационное движение молекул носит кооперативный характер, однако оценки показывают [15], что активационный объем, связанный с элементарным актом перехода из одного энергетического состояния в другое, примерно равен объему кристалла, приходящемуся на одну молекулу C_{60} , что свидетельствует о правомерности использования одночастичного (одномолекулярного) приближения). Из-за теплового движения значительная часть молекул (около 40% вблизи температуры ориентационного перехода) находится в возбужденном состоянии. Наличие внешних возмущений выводит систему из равновесного состояния, что в случае, например, распространения в материале звуковой волны приводит к дополнительной неупругой деформации и появлению дополнительного вклада релаксационного типа в эффективные модули упругости [11,15–18]. Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные о зависимостях упругих свойств твердого C_{60} от температуры

свидетельствуют о наличии такого вклада [15–20], а оценки активационных параметров процесса релаксации согласуются с данными, полученными с помощью других методик [5,10,12–14,21]. Нужно отметить, что существующие теоретические расчеты (см., например, [11]) предсказывают наличие подобного релаксационного вклада только для упругих колебаний продольного типа, сопровождающихся дилатацией кристалла. Между тем, в [15] было экспериментально обнаружено существование такого дополнительного релаксационного вклада и в чисто сдвиговые эффективные модули упругости. Далее будет показано, что при учете некоторых особенностей структуры низкотемпературной фазы твердого C_{60} теоретический анализ также приводит к наличию релаксационного вклада, связанного с ориентационной подвижностью молекул, в сдвиговые модули упругости.

1. Ось вращения молекулы C_{60} в sc -решетке должна быть полярной, о чем свидетельствуют данные некоторых расчетов [22]. Это, вообще говоря, предопределяется симметрией кристалла ($Pa\bar{3}$) и связано также с тем, что плоскости типа [110] кристалла, проходящие через ось вращения молекулы, не являются для нее плоскостями симметрии (отклонение плоскостей симметрии молекулы от плоскостей типа [110] составляет, по последним данным [8,23], от 2 до 6°). Симметрия кристалла обуславливает также изоморфизм структуры этой фазы [24]. С точки зрения энергетики кристалла более выгодным в этом случае является сосуществование изоморфных структур не в виде гомогенного раствора, а путем образования доменов. Таким образом, можно ожидать, что реальная структура низкотемпературной фазы характеризуется наличием в ней ориентационных доменов изоморфного типа, в пользу чего свидетельствуют и данные некоторых экспериментов [9,25].

Характерные размеры доменов определяются как энергией междоменных границ, так и условиями формирования структуры в процессе ориентационного фазового превращения. Будем считать, что эти условия

таковы, что размеры отдельных доменов достаточно велики и содержат статистически значимое число молекул, а суммарный объем междоменных границ существенно меньше объема кристалла. Будем полагать также кристалл достаточно совершенным для того, чтобы можно было пренебречь нарушениями структуры, связанными с полными и частичными дислокациями и другими дефектами. При этих условиях направление и знак полярности оси вращения молекулы сохраняются при трансляции на период решетки в пределах домена. Сопоставим каждой молекуле домена аксиальный вектор S^α ($\alpha = 1, 2, 3, 4$), коллинеарный ее оси вращения. (Если в качестве такого набора для одного из вариантов структуры выбрать вектора $(1, 1, 1)$, $(1, \bar{1}, \bar{1})$, $(\bar{1}, \bar{1}, 1)$ и $(\bar{1}, 1, \bar{1})$ [24], то для другого (изоморфного) варианта этот набор будет следующим: $(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$, $(1, 1, \bar{1})$, $(1, \bar{1}, 1)$ и $(\bar{1}, 1, 1)$). Таким образом, все молекулы домена можно разделить на четыре подсистемы в соответствии с направлением векторов S^α . Для температур, далеких от T_c , эти подсистемы являются статистически независимыми, поскольку знак и направление оси вращения сохраняются и невозможен переход молекулы из одной подсистемы в другую. В то же время при отсутствии внешних воздействий они статистически эквивалентны, поэтому число возбужденных ориентационных состояний N_e^α в подсистеме α равно $N_e^\alpha = N_e/4$, где N_e — число возбужденных состояний домена, а общее число состояний в подсистеме α $N^\alpha = N/4$ (N — общее число ориентационных состояний домена). Тогда по аналогии с [11] для N_e^α можно в рамках феноменологической модели двухъямного ориентационного потенциала записать кинетическое уравнение

$$\frac{\partial N_e^\alpha}{\partial t} = -\frac{N_e^\alpha}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U_h}{kT}\right) + \frac{(N/4 - N_e^\alpha)}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U_p}{kT}\right), \quad (1)$$

где $U_h = E_0 - \Delta U/2$, $U_p = E_0 + \Delta U/2$, E_0 — энергия активации, ΔU — разница энергетических уровней основного и возбужденного состояний, τ_0 — характерное время релаксации. (Нужно отметить, что такое простое кинетическое уравнение можно записать лишь при малой плотности возбужденных состояний, когда взаимодействием между ними можно пренебречь. В противном случае активационные параметры будут зависеть от плотности возбуждений, что должно привести к появлению спектра значений энергий активации, времен релаксации и т.д. Поэтому при большой плотности возбуждений величины E_0 , ΔU , τ_0 в выражении (1) (как в дальнейшем и величины деформационных потенциалов) нужно рассматривать как эффективные интегральные значения, зависящие, вообще говоря, от температуры).

В дальнейшем удобно перейти к относительной плотности возбужденных состояний $n^\alpha = N_e^\alpha/N^\alpha$. Нетрудно видеть, что $n = N_e/N = (\sum_\alpha n^\alpha)/4$, а относительные равновесные плотности возбужденных состояний при отсутствии внешних воздействий $n_0^\alpha = n_0 = 1/(1 + \exp(\Delta U/kT))$. Введем теперь, как и в [11],

добавки к величинам барьеров U_h и U_p , обусловленные малыми упругими деформациями решетки,

$$U_{p,h}^\alpha(\varepsilon) = U_{p,h} - V_{p,h}^{(1)} \delta_{ij} \varepsilon_{ij} - V_{p,h}^{(2)} S_i^\alpha S_j^\alpha \varepsilon_{ij}, \quad (2)$$

(суммирования по α нет), где $V_{p,h}^{(1)}$ и $V_{p,h}^{(2)}$ — постоянные, имеющие размерность энергии. (Первый дополнительный член в (2) аналогичен соответствующей добавке, связанной с упругой деформацией для кубического кристалла, в работе [11]. Второй дополнительный член возникает потому, что симметрия окружения молекулы в подсистеме α определяется вектором S^α). Кинетическое уравнение для n^α в линейном по деформации приближении тогда можно представить в виде

$$\tau \frac{\partial n^\alpha}{\partial t} + (n^\alpha - n_0) = n_0(1 - n_0)(\Delta V_1 \delta_{ij} \varepsilon_{ij} + \Delta V_2 S_i^\alpha S_j^\alpha \varepsilon_{ij})/(kT), \quad (3)$$

где $\Delta V_1 = V_p^{(1)} - V_h^{(1)}$, $\Delta V_2 = V_p^{(2)} - V_h^{(2)}$ и $\tau = \tau_0 \sqrt{n_0(1 - n_0)} \exp(E_0/kT)$.

2. Рассмотрение влияния ориентационных возбуждений кристалла на его эффективные упругие характеристики проведем аналогично тому, как это было сделано в работе [11]. Под влиянием малых деформаций ε_{ij} возникают малые отклонения плотности ориентационных возбуждений от их равновесных значений: $v^\alpha = n^\alpha - n_0$, что приводит к изменению плотности свободной энергии F . С точностью до членов второго порядка по ε и v изменение плотности свободной энергии в домене при заданной температуре можно записать в виде

$$F = F_0 - a \sum_\alpha v^\alpha (\Delta V_1 \delta_{ij} \varepsilon_{ij} + \Delta V_2 S_i^\alpha S_j^\alpha \varepsilon_{ij}) + b \sum_\alpha (v^\alpha)^2 + c \sum_{\alpha, \beta} v^\alpha v^\beta + 1/2 C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad (4)$$

где F_0 — равновесное значение плотности свободной энергии, a , b и c — зависящие от температуры коэффициенты. В выражение (4) не включены для простоты добавки, связанные с возможным изменением температуры, поскольку нас интересует в первую очередь влияние ориентационных возбуждений на распространение сдвиговых колебаний, которые не сопровождаются дилатацией и термоупругими эффектами [26]. Для продолжительных мод звуковых колебаний это будет означать изотермическое приближение. Влияние термоупругого эффекта на распространение продольных звуковых колебаний в фуллерите подробно рассмотрено в [11].

Из (4), используя термодинамическое определение тензора упругих напряжений ($\sigma_{ij} = |\partial F / \partial \varepsilon_{ij}|_{T,v}$), получаем выражение, связывающее величины σ , ε и v

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - a \sum_\alpha v^\alpha (\Delta V_1 \delta_{ij} + \Delta V_2 S_i^\alpha S_j^\alpha). \quad (5)$$

Поиск совместного решения этого уравнения с уравнениями (6)

$$\tau \dot{v}^\alpha + v^\alpha = n_0(1 - n_0) \times (\Delta V_1 \delta_{ij} \varepsilon_{ij} + \Delta V_2 S_i^\alpha S_j^\alpha \varepsilon_{ij}) / (kT), \quad (6)$$

описывающими релаксацию ориентационных возмущений, в виде разложения по гармоникам $\exp(i\omega t)$ приводит к комплексным модулям упругости

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{ijkl}(\omega) = & C_{ijkl} - \frac{an_0(1 - n_0)}{kT(1 + i\omega\tau)} \\ & + \left[4(\Delta V_1)^2 \delta_{ij} \delta_{kl} \Delta V_1 \Delta V_2 \sum_\alpha (\delta_{ij} S_k^\alpha S_l^\alpha + \delta_{kl} S_i^\alpha S_j^\alpha) \right. \\ & \left. + (\Delta V_2)^2 \sum_\alpha S_i^\alpha S_j^\alpha S_k^\alpha S_l^\alpha \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Легко показать, что при подстановке в (7) любого из двух вариантов набора векторов \mathbf{S}^α и проведения суммирования второй член в квадратных скобках сводится к выражению $8\Delta V_1 \Delta V_2 \delta_{ij} \delta_{kl}$, а третий — к $4(\Delta V_2)^2 (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$. Это означает, что при любых объемных соотношениях между изоморфными структурами в кристалле его упругие свойства описываются одним и тем же выражением

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{ijkl}(\omega) = & C_{ijkl} - \frac{4an_0(1 - n_0)}{kT(1 + i\omega\tau)} \\ & \times [(\Delta V_1 + \Delta V_2)^2 \delta_{ij} \delta_{kl} + (\Delta V_2)^2 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})]. \quad (8) \end{aligned}$$

(На самом деле исходные условия, в рамках которых решалась эта задача, являются избыточными. Так, условие полярности оси вращения молекулы при выводе (8) нигде не использовались. Кроме того, из анализа выражений (7) и (8) следует, что условие наличия в домене статистически большого числа молекул не является необходимым. При наличии в кристалле микродоменов статистическое усреднение можно провести по каждому из возможных " \mathbf{S}^α -состояний" кристалла, получив в итоге то же самое соотношение (8). Необходимо лишь, чтобы объем "дефектных" областей (границ доменов) был существенно меньше объема кристалла, а время "жизни" микродомена — много больше времени ориентационной релаксации τ и времени измерения).

3. Выпишем теперь, используя (8), действительные части эффективных упругих постоянных фуллерита C_{11} , C_{12} и C_{44}

$$C_{11}(\omega) = C_{11}^{(\infty)} - \frac{4an_0(1 - n_0)}{kT(1 + (\omega\tau)^2)} (\Delta V_1 + \Delta V_2)^2, \quad (9)$$

$$C_{12}(\omega) = C_{12}^{(\infty)} - \frac{4an_0(1 - n_0)}{kT(1 + (\omega\tau)^2)} (\Delta V_1 + \Delta V_2)^2, \quad (10)$$

$$C_{44}(\omega) = C_{44}^{(\infty)} - \frac{4an_0(1 - n_0)}{kT(1 + (\omega\tau)^2)} (\Delta V_2)^2, \quad (11)$$

Выражения (9) и (10) аналогичны (с точностью до обозначений) ранее полученным в [11] (см. также [15]). Из выражения (11) следует, что релаксационный вклад в упругий модуль C_{44} , связанный с ориентационной подвижностью молекул C_{60} в *sc*-решетке фуллерита, также должен существовать, а его величина определяется разницей ΔV_2 деформационных потенциалов $V_p^{(2)}$ и $V_h^{(2)}$. В то же время, как видно из (9) и (10), релаксационная составляющая в другом сдвиговом модуле, $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, отсутствует. Это прекрасно согласуется с экспериментальными данными работы [15], где было обнаружено наличие релаксационного вклада в упругий модуль C_{44} и отсутствие такого вклада (с точностью до ошибки измерения) в модуль C' . Полученные в [15] экспериментальные величины релаксационных вкладов в различные упругие модули могут быть использованы для оценки величины ΔV_2 . Как уже отмечалось в [15], величина $V_\Delta = \Delta V_1 + \Delta V_2 \approx -0.8$ eV может быть получена по данным работы [27]. Из (9)–(11) следует $(\Delta V_2)^2 / (V_\Delta)^2 = A_G / A_K$, где A_G и A_K — релаксационные вклады в сдвиговой модуль C_{44} и модуль объемной упругости $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$ соответственно. Тогда из данных [15] получаем $|\Delta V_2| \approx 0.45$ eV.

Список литературы

- [1] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanov, A.M. Denenstien, J.P. McCauley, A.B. Smith, D.E. Cox. Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
- [2] R. Sachidanandam, A.B. Harris. Phys. Rev. Lett. **67**, 1467 (1991).
- [3] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prasad, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. Nature **353**, 147 (1991).
- [4] S. Liu, Y.Lu, M.M. Kappes, J.A. Ibers. Science **254**, 408 (1991).
- [5] R. Tycko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Glarum, D.C. Douglass, A.M. Mijsc. J. Phys. Chem. **95**, 518 (1991).
- [6] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T. Matsuo. Proc. Roy. Soc. (London) **A442**, 129 (1993).
- [7] S. Savin, A.B. Harris, T. Yildirim. Phys. Rev. **B55**, 14 182 (1997).
- [8] K.-P. Bohnen, R. Heid. Phys. Rev. Lett. **83**, 1167 (1999).
- [9] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prasad. Europhys. Lett. **18**, 219 (1992); **18**, 735 (1992).
- [10] R.C. Yu, N. Tea, M.V. Salanon, D. Lorents, R. Malhotra. Phys. Rev. Lett. **68**, 2050 (1992).
- [11] В.Д. Нацик, А.В. Подольский. ФНТ **24**, 689 (1998).
- [12] F.Gugenberg, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Halushka, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. **69**, 3774 (1992).
- [13] T. Matsuo, H. Suga, W.I.F. David, R.M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahab, C. Fabre, A. Rassat, A. Dworkin. Solid Stat. Commun. **83**, 711 (1992).
- [14] R.D. Johnson, C.S. Yannoni, H.C. Dorn, J.R. Salem, D.C. Bethune. Science **255**, 1235 (1992).
- [15] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Соифер. ФТТ **43**, 11, 000 (2001).

- [16] X.D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
- [17] W. Shranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Wardanek, M. Halushka, H. Kuzmany. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1992).
- [18] Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Сойфер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **36**, 2732 (1994).
- [19] S. Hoen, N.G. Chopra, R. Mostovoy, J. Hou, W.A. Vareka, A. Zettl. *Phys. Rev.* **B46**, 12 737 (1992).
- [20] Ya.M. Soifer, N.P. Kobelev. *Molecular Mater.* **7**, 267 (1996).
- [21] G.B. Alers, B. Golding, A.R. Kortan, R.C. Haddon, F.A. Thiel. *Science* **257**, 511 (1992).
- [22] E. Burgos, E. Halas, H. Bonadeo. *Phys. Rev.* **B49**, 15 544 (1994).
- [23] O. Blaschko, G. Krexner, Ch. Maier, R. Karavatzki. *Phys. Rev.* **B56**, 2288 (1997).
- [24] A.V. Harris, R. Sachidanandam. *Phys. Rev.* **B46**, 4944 (1992).
- [25] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.Lu, M.M. Kappes, J.A. Ibers. *Angew. Chem.* **104**, 667 (1992).
- [26] В. Новацкий. *Теория упругости*. Мир, М. (1975). 872 с.
- [27] W.I.F. David, R.M. Ibberson. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7923 (1993).