

Температурная зависимость упругих модулей твердого C_{60}

© Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Сойфер

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

E-mail: kobelev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2001 г.)

На монокристаллических образцах твердого C_{60} в интервале температур 100–300 К проведены измерения затухания и скорости ультразвуковых волн (частота ~ 4 МГц) в кристаллографических направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. На основе полученных данных определены температурные зависимости полного набора упругих констант фуллерита C_{60} . Показано, что особенности в поведении упругих модулей вблизи температуры ориентационного фазового перехода обусловлены разной величиной вкладов релаксационных процессов в эффективные модули упругости. Приведены оценки активационного объема и величин деформационных потенциалов для основного и возбужденного состояний низкотемпературной фазы C_{60} , полученные на основе результатов настоящей работы и литературных данных.

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

Упругие модули наряду с термодинамическим потенциалом, удельной теплоемкостью, параметром Грюнайзена и т. п. являются фундаментальными характеристиками твердого тела. Определение их величины и зависимости от температуры крайне важны для понимания особенностей физических свойств твердого C_{60} . Кроме того, величины упругих констант могут служить хорошим экспериментальным тестом справедливости теорий, описывающих межмолекулярное взаимодействие в фуллерите. Для гранецентрированной кубической фазы C_{60} при комнатной температуре уже известны величины всех упругих констант [1–3]. Данные о температурных зависимостях упругих констант в существующих к настоящему времени работах противоречивы. Эти противоречия могут быть обусловлены тем, что указанные данные получены на основании измерений одной из упругих констант. Обнаружены две температурные области возникновения аномалий в температурной зависимости упругих модулей твердого C_{60} : первая — вблизи ориентационного фазового перехода при 260 К (T_c); вторая, частотно-зависимая, — при температурах 100–220 К. Аномалии в упругих модулях сопровождались появлением соответствующих пиков внутреннего трения.

Было показано, что аномалии при T_c непосредственно связаны с фазовым переходом, но если в [4] было обнаружено резкое увеличение (примерно на 8%) модуля Юнга при T_c , то в [5] наблюдалось "смягчение" модуля Юнга в этом же температурном интервале. Подобный результат был получен и в работе [6]. Интересными в этом смысле являются измерения, проведенные в мегагерцевом частотном диапазоне на компактированных образцах C_{60} [7,8], когда определялись скорости как продольной, так и поперечной волны. Важно отметить, что для продольной скорости звука наблюдалось уменьшение ее величины в области фазового перехода, в то время как для поперечной имело место лишь изменение наклона

температурной зависимости. В работе [6] отрицательный скачок величины модуля при T_c авторы связывали с дополнительной неупругой деформацией, обусловленной процессом релаксации параметра порядка в упругом поле звуковой волны. В то же время в [9] было сделано предположение, что разница в характере поведения упругих модулей вблизи температуры ориентированного фазового перехода может быть обусловлена качеством используемых кристаллов C_{60} , так как при измерениях на поликристаллических пленках было отмечено, что высота пика внутреннего трения и величина падения модуля Юнга в области T_c увеличиваются с уменьшением размера зерна.

Аномалии в поведении упругих свойств и затухания звука ниже T_c (пик внутреннего трения и соответствующая ему "ступенька" на температурной зависимости модуля, положение которых по температуре зависело от частоты измерений [4–7]) достаточно непротиворечиво описываются в рамках представлений об "ориентационной" релаксации молекул. Это связано с сохранением ниже температуры ориентированного фазового перехода вращательных степеней свободы молекул C_{60} [10]. В результате теплового возбуждения молекулы в низкотемпературной фазе могут находиться в различных энергетических состояниях — так называемых пентагонной (основной) и гексагонной (возбужденной) ориентационных конфигурациях [11]. Это нашло описание в рамках феноменологической модели двухъямного ориентационного потенциала [11–14], в которой молекулы могут занимать два энергетических положения, различающихся между собой на величину $\Delta U \approx 12$ meV и разделенных энергетическим барьером $U_0 \approx 0.3$ eV. Деформационное поле звуковой волны стимулирует переходы между этими энергетическими состояниями, что вызывает дополнительную деформацию кристалла и приводит к появлению затухания Q^{-1} и изменению эффективного

модуля упругости $\Delta C/C$ релаксационного типа

$$Q^{-1} = R\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2), \quad (1)$$

$$\Delta C/C = R / (1 + \omega^2\tau^2), \quad (2)$$

где $\tau = \tau_0 \exp(U_0/kT)$ — эффективное время релаксации, ω — круговая частота, R — глубина релаксации. Определенные из данных акустических измерений [4,6,7] активационные параметры ($U_0 \approx 0.3$ eV, $\tau_0 \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ s) согласуются с результатами, полученными с помощью других методик [10,12,15,16].

Отметим, что зависимость эффективного времени релаксации τ от температуры в модели двухъямного потенциала имеет несколько более сложный характер

$$\tau = \exp(U_0/kT) / [2\nu_0 \operatorname{ch}((\Delta U/2kT) + \ln(\nu_h/\nu_p)/2)], \quad (3)$$

где $\nu_0 = (\nu_h\nu_p)^{1/2}$; ν_h и ν_p — частоты попыток в соответственно гексагональной и пентагональной конфигурациях, т. е.

$$\begin{aligned} \tau_0 &= 1 / [2\nu_0 \operatorname{ch}((\Delta U/2kT) + \ln(\nu_h/\nu_p)/2)] \\ &= 1 / (2\nu_0 \operatorname{ch}(\Delta U^*/2kT)), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta U^* = \Delta U + kT \ln(\nu_h/\nu_p)$. Таким образом, как τ_0 , так и эффективная величина разности энергетических уровней ΔU^* могут зависеть от температуры (даже без учета возможной зависимости от температуры ΔU , ν_h и ν_p [14]). Однако, поскольку экспериментальные оценки ΔU различными методами при разных температурах дают разброс значений в пределах 30% [6,11–13,16] (т. е. ν_h и ν_p не могут различаться более чем в 1.5 раза), а величина $\operatorname{ch}(\Delta U/2kT)$ в интервале 80–260 К также меняется только примерно в 1.5 раза, в большинстве случаев можно пользоваться упрощенным выражением для τ .

Следует отметить, что отсутствие данных о температурной зависимости всех упругих модулей твердого C_{60} не позволяет делать окончательные выводы о полной адекватности модели описываемому явлению.

Настоящая работа посвящена определению температурных зависимостей полного набора упругих модулей твердого C_{60} в интервале температур 100–300 К и анализу полученных результатов в рамках существующих теоретических представлений.

1. Методика

Монокристаллы твердого C_{60} для измерений упругих свойств выращивались по методике, ранее описанной в [2]. Для получения более крупных по размерам образцов время роста было увеличено до 24 h, в результате чего удавалось выращивать кристаллы до 200–250 mg. Из полученных кристаллов отбирались наиболее совершенные, т. е. не содержащие двойников и включений других фаз, из них готовились образцы для измерений.

Образцы представляли собой пластины с ориентацией, параллельной кристаллографическим плоскостям (111) и (100), и характерными размерами: сечение $\approx 6 \times 8$ mm, толщина от 1 до 3 mm. Одна из плоскостей образца была соответствующей плоскостью роста, другая механически подшлифовывалась параллельно ей с плоскопараллельностью $\approx 1 \mu\text{m/cm}$ (для части образцов с ориентацией (111) вторая плоскость также была ростовой).

Для определения упругих характеристик использовался акустический метод. Измерения затухания и скорости звука по толщине образца (направление распространения $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$) проводились в интервале температур 100–300 К высокочастотным резонансным методом [17] с использованием продольных или поперечных ультразвуковых колебаний частотой ~ 4 MHz. Скорость изменения температуры при охлаждении и нагреве образцов составляла ≈ 1 K/min. Для измерений использовались пьезопреобразователи из ниобата лития частотой 5 MHz. Поскольку твердый C_{60} обладает высоким коэффициентом температурного расширения, большое внимание уделялось подбору склейки для крепления пьезопреобразователей к образцу. Для продольных колебаний наиболее подходящей оказалась склейка из ГКЖ-94 (моноэтилсилоксан), которая позволяла проводить измерения без нарушения акустического контакта во всем используемом интервале температур (до 80–100 К). В интервале от комнатной температуры до 180–200 К в качестве склейки могла использоваться силиконовая вакуумная замазка. В случае поперечных волн не удалось подобрать склейку, которая могла бы обеспечить проведение измерений во всем диапазоне температур. Поэтому для разных температурных интервалов использовались разные склейки: от комнатной температуры до 260 К (температуры фазового перехода) применялись склейки из эпоксидной смолы или пицеина, от 270–280 до 180–200 К использовалась силиконовая замазка, в диапазоне от 150 до 80–100 К измерения проводились со склейкой из ГКЖ-94. Как правило, если минимальная температура охлаждения образца не превышала допустимую для каждого типа склейки, результаты измерений акустических параметров (затухание и скорость звука) при охлаждении и нагреве совпадали (за исключением области вблизи T_c , где наблюдался температурный гистерезис в 3–5 К, рис. 1). В противном случае (если акустический контакт еще не пропал) происходило, по-видимому, деформирование образца преобразователями, так как в цикле нагрева, начиная с температур около 200 К, наблюдался заметный гистерезис (увеличение затухания и уменьшение скорости звука), причем более существенный в случае поперечных колебаний. После выдержки при комнатной температуре измеряемые величины в течение нескольких часов релаксировали к значениям, близким к исходным. Точность определения абсолютной величины скорости звука составляла около 2%, относительного изменения скорости при снятии температурных зависимостей — $(0.0025 \pm 0.0001) \text{ K}^{-1}$. Величина скорости звука при

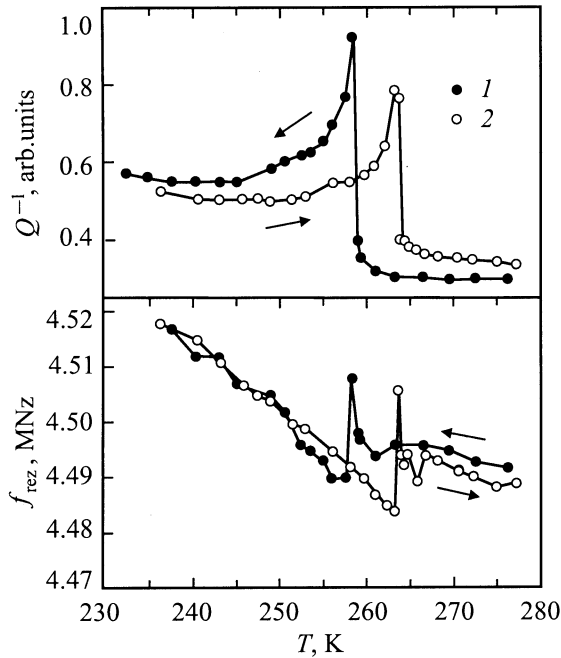


Рис. 1. Температурные зависимости затухания и резонансной частоты составного вибратора вблизи температуры ориентационного фазового перехода при охлаждении (1) и нагреве (2) образца. Продольные волны, направление распространения $\langle 111 \rangle$.

комнатной температуре в тех же образцах дополнительно контролировалась эхо-импульсным методом [2,3]. Полученные с помощью обеих методик величины при комнатной температуре в пределах ошибки измерения совпадали с определенными ранее для твердого C_{60} значениями [1–3].

2. Результаты

На рис. 2 и 3 приведены результаты измерения затухания Q^{-1} и скорости V_L продольной ультразвуковой волны вдоль направления $\langle 111 \rangle$ в зависимости от температуры для одного из образцов. На зависимости $Q^{-1}(T)$ хорошо выражены два пика внутреннего трения (узкий несимметричный пик в районе 260 К и широкий при 212 К), которым соответствуют особенности в поведении $V_L(T)$: более резкое повышение ("ступень") скорости с понижением температуры в районе 200–225 К и немонотонная "аномалия" в районе ориентационного фазового перехода (резкий скачок скорости примерно на 1% при ≈ 259 К, затем ее "провал" (на $\approx 1.5\%$) с минимумом около 255–256 К и последующий быстрый рост до температуры 235–240 К). Для других мод ультразвуковых колебаний (продольной вдоль $\langle 100 \rangle$ и поперечной вдоль $\langle 111 \rangle$) поведение $Q^{-1}(T)$ было качественно подобным, однако в поведении $V(T)$ наблюдались заметные отличия (рис. 4 и 5). Для продольной волны вдоль направления $\langle 100 \rangle$ (рис. 4) в интервале

температур 200–225 К присутствовало ступенчатое повышение V_L , как и для направления $\langle 111 \rangle$, однако в районе T_c наблюдалось скачкообразное увеличение скорости (примерно на 2–3%) с последующим более плавным ростом. Для поперечной волны (рис. 5) аномалия V_T в районе 200–225 К была выражена гораздо слабее, а скачок скорости при T_c — существенно больше (5–6%).

На рис. 6 показаны температурные зависимости упругих модулей $(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$, C_{11} и $(C_{11} - C_{12} + C_{33})/3$, полученные из температурных зависимостей скоростей соответствующих мод с помощью известного соотношения $C = \rho V^2$, где ρ — плотность, а C и V — модуль и скорость звука. Для расчета других упругих констант, которыми можно также описывать кристаллы кубической симметрии, представленные на рис. 6 экспериментальные значения

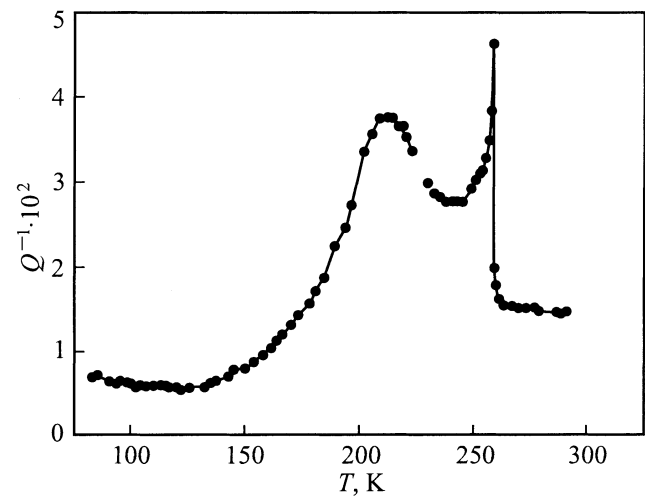


Рис. 2. Температурная зависимость затухания продольной волны в одном из образцов твердого C_{60} (направление распространения $\langle 111 \rangle$) при охлаждении.

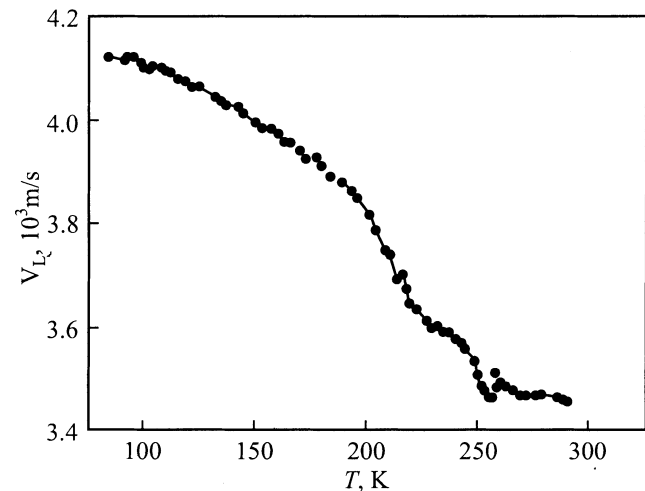


Рис. 3. Температурная зависимость скорости продольной ультразвуковой волны в направлении $\langle 111 \rangle$ в цикле охлаждения.

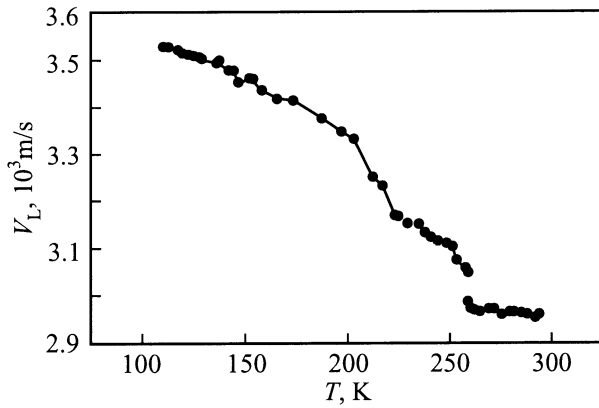


Рис. 4. Температурная зависимость скорости продольной ультразвуковой волны в направлении $\langle 100 \rangle$ в цикле охлаждения.

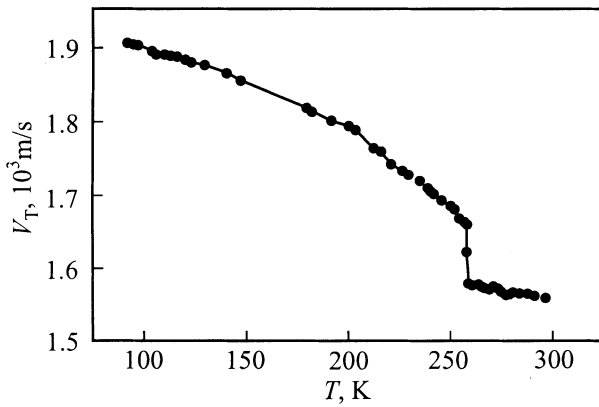


Рис. 5. Температурная зависимость скорости поперечной ультразвуковой волны в направлении $\langle 111 \rangle$ в цикле охлаждения.

были аппроксимированы в интервале 100–300 К нелинейными зависимостями (непрерывные кривые на рис. 6), используя которые мы построили (на основе известных соотношений между различными упругими модулями) температурные зависимости упругих постоянных C_{12} , C_{44} , $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ (рис. 7) и модули объемной упругости $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$ (рис. 8).

3. Обсуждение результатов

Как видно на рис. 6–8, наиболее существенные различия в температурных зависимостях упругих констант проявляются в области температур 200–230 К (разная относительная величина ”ступени” на температурных зависимостях модулей) и в области ориентационного перехода, где можно наблюдать как скачок модулей вверх, так и их ”смягчение”.

Как уже упоминалось ранее, причина ”аномалии” при 200–230 К эффективных модулей упругости, измеряемых на мегагерцевых частотах, предполагается связанной с релаксационным вкладом (2) в изменение модуля, обусловленным процессом переориентации мо-

лекул C_{60} в упругом поле звуковой волны. Действительно, если аппроксимировать поведение ”нерелаксированного” модуля упругости $C^{(\infty)}$ линейной температурной зависимостью, то температурные зависимости $\Delta C/C = (C^{(\infty)} - C)/C$ хорошо описываются (до температур около 240 К) выражением (2) при параметрах $E_0 = 0.29$ eV и $\tau_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-14}$ s (см., например, рис. 8), а пик затухания — зависимостью (1). Что касается особенностей поведения упругих модулей вблизи T_c , то они могут быть объяснены, как и в случае низкочастотных колебаний [6], наличием вклада в изменение эффективных модулей, связанного с релаксацией параметра порядка в поле звуковой волны. Следуя [6], дополнительный вклад в свободную энергию, обусловленный взаимодействием параметра порядка η с деформацией ε , можно представить в виде $a\eta^2\varepsilon + b\eta^2\varepsilon^2$, что приводит к появлению дополнительных членов в зависимости эффективного модуля упругости C от частоты и температуры

$$C(\omega, T) = C^{(\infty)}(\omega, T) - \Delta C_\eta(T)/(1 + \omega^2\tau_\eta^2) + b\eta_0^2(T). \quad (5)$$

где τ_η — характерное время релаксации параметра порядка, η_0 — равновесное значение параметра порядка при заданной температуре, $C^{(\infty)}$ — величина упругого модуля выше T_c , $\Delta C_\eta(T)$ — амплитуда релаксации модуля, пропорциональная a^2 и зависящая от η_0 . Как видно из (5), при понижении температуры ниже T_c модуль упругости должен, с одной стороны, увеличиваться из-за скачка параметра порядка (третий член в (5)), а с другой — уменьшаться из-за вклада релаксационной компоненты. Величина этого понижения зависит от частоты измерений, так как вблизи T_c время релаксации τ_η рез-

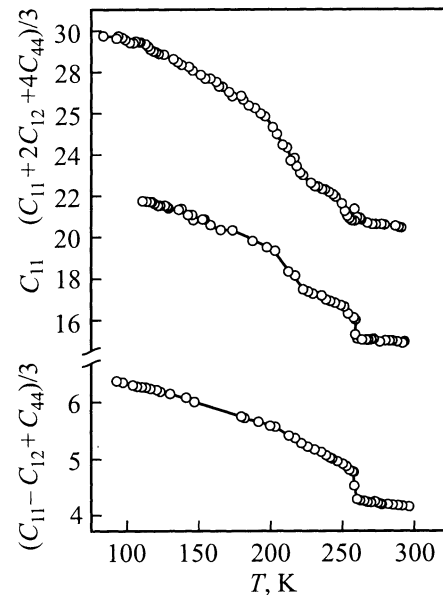


Рис. 6. Температурные зависимости упругих модулей $C_L(111) = (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$, $C_L(100) = C_{11}$ и $C_T(111) = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$, полученные из температурных зависимостей соответствующих скоростей ультразвуковых волн (рис. 3–5).

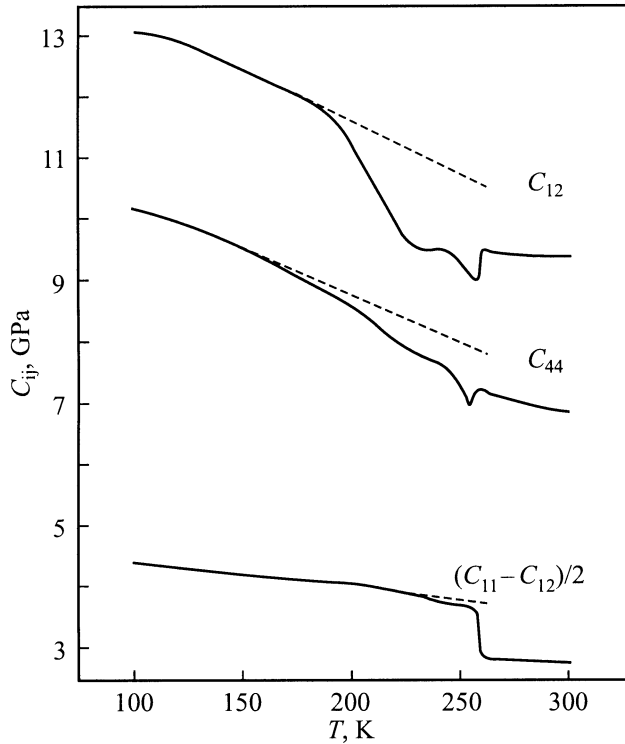


Рис. 7. Температурные зависимости упругих модулей C_{12} , C_{44} и $(C_{11} - C_{12})/2$, рассчитанных по данным, приведенным на рис. 6. Штриховые прямые — линейная экстраполяция температурных зависимостей ниже 180 К в область до температур ориентационного фазового перехода.

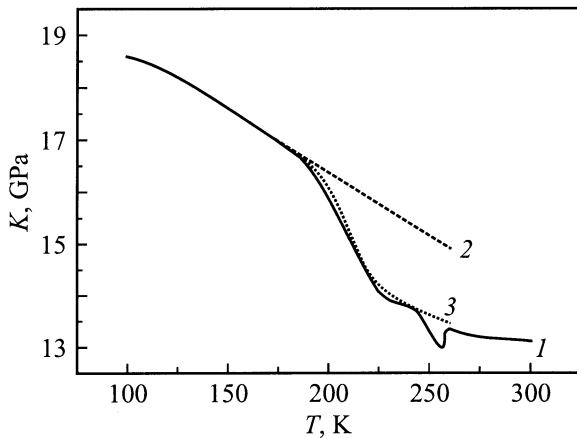


Рис. 8. Температурная зависимость модуля объемной упругости K , рассчитанная по данным рис. 6 (1). 2 — линейная экстраполяция низкотемпературной части температурной зависимости в область до температуры ориентационного фазового перехода, 3 — учет в соответствии с формулой (2) релаксационного вклада, обусловленного переориентацией молекул C_{60} .

ко увеличивается, и релаксационный вклад становится неэффективным. Таким образом, релаксационный вклад при данной частоте измерений немонотонно зависит от температуры, уменьшаясь как при достаточном удалении от температуры перехода, так и при приближении к

ней, а положение экстремума при заданной частоте измерений определяется температурными зависимостями $\Delta C_{\eta}(T)$ и $\tau_{\eta}(T)$. Поскольку, кроме того, существует понижение модуля, связанное с релаксационным вкладом, обусловленным переориентацией молекул, характер поведения упругого модуля вблизи температуры перехода может определяться конкуренцией трех процессов: а) увеличение модуля, связанное со скачком параметра порядка; б) понижение, обусловленное переориентацией молекул; в) немонотонно зависящее от температуры понижение, связанное с релаксацией параметра порядка. В зависимости от относительных величин этих вкладов (и частоты измерений) можно получить качественно разный характер зависимости модуля от температуры, что и наблюдается в эксперименте.

Это хорошо видно из рис. 7, 8, где приведены температурные зависимости упругих модулей K , C_{44} и $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, через которые можно выразить все остальные модули упругости. Для объемного модуля упругости величина скачка модуля при отсутствии релаксационных вкладов составила бы около 13%; максимальная глубина релаксации, связанной с переориентацией молекул, — около 10%, а связанной с релаксацией параметра порядка — около 5%. Для модуля C_{44} скачок составляет около 11%, а глубины релаксаций для обоих процессов — примерно по 6%. Для модуля C' наблюдается скачок в районе T_c порядка 30%, а суммарный вклад релаксационных процессов не превышает 3% (по существу, в пределах ошибки измерения для C'). Рассмотрим теперь имеющиеся в литературе теоретические оценки всех этих вкладов для различных упругих модулей.

Оценка глубины релаксации R_{or} , связанной с переориентацией молекул C_{60} в поле звуковой волны, для модуля объемной упругости была дана в работе [14] в рамках модели двухъямного ориентационного энергетического потенциала. В такой модели изменение во времени концентрации "гексагональных" (N_h) и "пентагональных" ($N_p = N_0 - N_h$, где N_0 — общее число ориентационных состояний в единице объема) состояний дается кинетическим уравнением

$$\partial N_h / \partial t = -N_h / \tau_h + (N_0 - N_h) / \tau_p, \quad (6)$$

где времена релаксации $\tau_{h,p} = \tau_0 \exp(U_{h,p}/kT)$, $U_h = U_0 - \Delta U/2 - V_h \varepsilon_{11}$, $U_p = U_0 + \Delta U/2 - V_p \varepsilon_{11}$, $V_{h,p}$ — деформационный потенциал, $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ — объемная деформация. Перейдя к относительным концентрациям возбужденных состояний $n = N_h/N_0$, получим в линейном по ε_{11} приближении

$$\tau_{or} \partial n / \partial t + n = n_0 + (V_{\Delta} \varepsilon_{11} / kT) n_0 (1 - n_0), \quad (7)$$

где $\tau_{or} = \tau_0 \exp(U_0/kT) / (2 \operatorname{ch}(\Delta U/2kT))$, $n_0 = 1 / (1 + \exp(\Delta U/kT))$, $V_{\Delta} = V_p - V_h$. Проведенное в [14] термодинамическое рассмотрение деформационных и тепловых свойств фуллерита с учетом влияния ориентационных переходов в рамках двухуровневой модели показывает, что эффективный комплексный модуль

упругости K для случая мегагерцевых частот может быть представлен в виде

$$K = K^{(\infty)} - A/(1 - i\omega\tau_{or}), \quad (8)$$

где $K^{(\infty)}$ — адиабатический модуль объемной упругости, $A = \gamma(V_{\Delta}/kT)n_0(1 - n_0)$, коэффициент $\gamma = -(\partial/\partial\varepsilon_{II})(\partial F/\partial n)_{T,\varepsilon} \equiv -(\partial/\partial n)(\partial F/\partial\varepsilon_{II})_{T,n}$, F — плотность свободной энергии. Величину γ можно представить также в виде $\gamma = \alpha K^{(0)}$ [14,16], где $K^{(0)}$ — изотермический модуль упругости, α — величина относительной дилатации кристалла при переходе из основного в возбужденное состояние. Таким образом, для модуля объемной упругости глубину релаксации R_{or} , связанную с переориентацией молекул C_{60} , можно выразить в виде

$$R_{or} = \alpha(V_{\Delta}/kT)(K^{(0)}/K^{(\infty)})n_0(1 - n_0). \quad (9)$$

Эти выражения позволяют вычислить величину R_{or} , используя оценку $\alpha \approx -10^{-2}$, полученную в [16,18], и оценку $V_{\Delta} \approx -0.8$ eV из работы [19], где было показано, что при 150 К и давлении 190 МПа относительные плотности основного и возбужденного состояний одинаковы. Для температуры 230 К получаем $R_{or} \approx 0.1$, что согласуется с величиной, определенной в эксперименте. Величину γ можно представить также в виде $\gamma = V_{\Delta}/v_0$ (где v_0 — объем, участвующий в элементарном акте перехода из основного в возбужденное состояние под действием давления), откуда получаем оценку $v_0 \approx 10^{-27}$ м³, т.е. величину порядка объема, занимаемого одной молекулой C_{60} , что подтверждает правомерность использования феноменологической "одночастичной" модели двухъямного потенциала [11–13]. Используя результаты работы [20], где была получена зависимость температуры ориентационного стеклования T_g от давления, можно оценить также абсолютные значения деформационных потенциалов V_p и V_h [14]. Из определенной в [20] величины $dT_g/dP = 60$ GPa находим $V_p \approx 2$ eV и соответственно $V_h \approx 2.8$ eV. (Аналогичная оценка уже давалась в работе [14], однако величина 2 eV была отнесена к V_h , поскольку в [14] неявно предполагалось, что $V_p > V_h$.)

К сожалению, в настоящее время не существует теоретических работ, в которых была бы рассчитана величина релаксационного вклада в упругие модули, связанного с флуктуациями параметра порядка в поле деформаций звуковой волны. Имеется лишь качественная оценка существования такого вклада [6] в случае продольных звуковых колебаний (см. (5)), основанная на результатах работы [21], в которой показано наличие вклада в свободную энергию членов с взаимодействием между параметром порядка и дилатацией кристалла. Таким образом, для объемного модуля упругости вклад, связанный с релаксацией параметра порядка, может существовать, а наблюдаемая в эксперименте зависимость от температуры качественно согласуется с ожидаемой для него (см., обсуждение в начале этого раздела).

Величина скачка упругих модулей при ориентационном переходе в твердом C_{60} рассчитывалась лишь в работе [18] в рамках упрощенной феноменологической модели, не учитывающей возможность ориентационных переходов в низкотемпературной фазе фуллерита. Согласно такому расчету, все упругие константы при T_c должны увеличиваться примерно на 30%. Наблюдаемые в эксперименте значения по порядку величины согласуются с этими оценками.

Что касается релаксационных вкладов в сдвиговые модули упругости, наблюдаемых в эксперименте (по крайней мере, для модуля C_{44}), то к настоящему времени не существует расчетов, которые показывали бы возможность влияния сдвиговых деформаций на частоту переходов между ориентационными состояниями или на величину параметра порядка в твердом C_{60} . В работе [14] было сделано предположение, что связь между вероятностью ориентационных переходов и сдвиговыми составляющими может появиться в результате учета поворотных мод деформации в рамках несимметричной теории упругости [22]. Это связано с тем, что ось вращения отдельной молекулы в низкотемпературной фазе фуллерита является полярной [23,24], и в выражении для энергетического барьера при переходе молекулы из одного ориентационного состояния в другое могут появиться слагаемые, пропорциональные несимметричной части тензора деформации и пространственным производным вектора вращения. Другим важным моментом является возникновение в низкотемпературной фазе твердого C_{60} ориентационных доменов — областей кристалла с изоморфной структурой [13,25]. Наличие таких доменов означает, что направление и знак полярности оси вращения молекулы при трансляции на период решетки сохраняются в статистически значимом объеме. При этих условиях получаются уравнения движения, характерные для микрополярной среды [22,26], что может привести к вкладу релаксационного типа в скорость распространения сдвиговых колебаний. Оценки показывают, что эффекты того порядка величины, который наблюдается в эксперименте, могут проявиться лишь на очень высоких частотах ($\sim 10^{12}$ Hz). Однако оказывается, что при тех же условиях (наличие полярной оси и разбиение на домены изоморфной структуры) в выражение для деформационного потенциала можно записать члены, связанные с симметричной частью сдвиговой деформации (более подробно данный вопрос будет рассмотрен в отдельной работе). В этом случае релаксационный вклад в сдвиговые модули появляется и в рамках классической теории упругости.

Как нам кажется, последовательный учет полярности осей вращения молекул C_{60} и наличие ориентационных возбуждений в структуре низкотемпературной фазы фуллерита мог бы дать ответ и на вопрос о возможности связи сдвиговых мод деформации с флуктуациями параметра порядка.

Список литературы

- [1] N.P. Kobelev, R.K. Nikolaev, Ya.M. Soifer, S.S. Khasanov. *Chem. Phys. Lett.* **276**, 263 (1997).
- [2] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Сойфер, С.С. Хасанов. *ФТТ* **40**, 1, 173 (1998).
- [3] N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, R.K. Nikolaev, V.M. Levin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **214**, 303 (1999).
- [4] X.D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
- [5] S. Hoen, N.G. Ghopra, R. Mostovoy, Jianguo Hou, W.A. Vareka, A. Zettl. *Phys. Rev.* **B46**, 12 737 (1992).
- [6] W. Sharanz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Wardanek, M. Halusha, H. Kuzmany. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1993).
- [7] Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Сойфер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. *ФТТ* **36**, 9, 2732 (1994).
- [8] Ya.M. Soifer, N.P. Kobelev. *Molecular Mat.* **7**, 267 (1969).
- [9] F. Yan, M. Gu, Y.N. Wang. *J. de Phys. IV* **6**, C8-819 (1996).
- [10] R. Tycko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Glarum, D.C. Douglass, A.M. Mujsce. *J. Phys. Chem.* **95**, 518 (1991).
- [11] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T. Matsuo. *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A442**, 129 (1993).
- [12] R.C. Yu, N. Tea, M.V. Salanon, D. Lorents, R. Malhotra. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
- [13] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides. *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
- [14] В.Д. Нацик, А.В. Подольский. *ФНТ* **24**, 689 (1998).
- [15] G.B. Alers, B. Golding, A.R. Kortan, R.C. Haddon, F.A. Thiel. *Science* **257**, 511 (1992).
- [16] F. Gugenberg, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Halushka, H. Kuzmany. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
- [17] Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер. *ФТТ* **21**, 5, 1362 (1979).
- [18] E. Burgos, E. Halas, H. Bonadeo. *Phys. Rev.* **B49**, 22, 15 544 (1994).
- [19] W.L.F. David, R.M. Ibberson. *J. Phys. Cond. Matter* **5**, 7923 (1993).
- [20] O. Anderson, A. Soldatov, B. Sundqvist. *Phys. Rev.* **B54**, 3093 (1996).
- [21] D. Lamoen, K.H. Michel. *Phys. Rev.* **B48**, 2, 807 (1993).
- [22] В. Новацкий. *Теория упругости*. Мир, М. (1975). 872 с.
- [23] K.H. Michel, D. Lamoen, W.I.F. David. *Acta Crystallogr.* **A51**, 365 (1995).
- [24] S.Savin, A.B. Harris, T. Yildirim. *Phys. Rev.* **B55**, 21, 14 182 (1997).
- [25] A.B. Harris, R. Sachidanandam. *Phys. Rev.* **B46**, 8, 4944 (1992).
- [26] В.И. Ерофеев. *Волновые процессы в твердых телах с микроструктурой*. Изд-во МГУ, М. (1999). 327 с.