

Із експериментальних значень модулів пружності  $C_{ijkl}$  [4] визначені коефіцієнти Пуассона  $\mu_{ijkl}$  монокристала фуллерита  $C_{60}$  в широкому інтервалі температур. Вперше побудовано температурну залежність вказівних поверхонь ауксетичності та виявлені основні умови і критерії виникнення аномальних деформацій – ауксетичності монокристалів  $C_{60}$ . Встановлено зв'язок між ступенем ауксетичності  $S_a$  і множителем анізотропії пружності  $A$ . Виявлено вплив трансляційних, обертових, міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних коливань на ауксетичні властивості  $C_{60}$

**Ключові слова:** вказівна поверхня ауксетичності, ступінь ауксетичності, коефіцієнт Пуассона, параметр Грюнайзена

Из экспериментальных значений модулей упругости  $C_{ijkl}$  [4] определены коэффициенты Пуассона  $\mu_{ijkl}$  монокристалла фуллерита  $C_{60}$  в широком интервале температур. Впервые построена температурная зависимость указательных поверхностей ауксетичности, выявлены основные условия и критерии возникновения аномальных деформаций – ауксетичности монокристаллов  $C_{60}$ . Установлена связь между степенью ауксетичности  $S_a$  и фактором анизотропии упругости  $A$ . Выявлено влияние трансляционных, вращательных, межмолекулярных и внутримолекулярных колебаний на ауксетические свойства  $C_{60}$

**Ключевые слова:** указательная поверхность ауксетичности, степень ауксетичности, коэффициент Пуассона, параметр Грюнайзена

УДК 538.911+538.913+538.951+534.22  
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.51345

## АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ АУКСЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФУЛЛЕРИТА $C_{60}$

**М. Д. Раранський**

Доктор фізико-математичних наук, професор\*

E-mail: ftt2010@bigmir.net

**В. Н. Балазюк**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент\*

**М. М. Гунько**

Аспірант\*

E-mail: gunko125@mail.ru

**А. Я. Струк**

Кандидат фізико-математичних наук, асистент\*\*

E-mail: struk\_a@ukr.net

\*Кафедра фізики твердого тіла\*\*\*

\*\*Кафедра будівництва\*\*\*

\*\*\*Чернівецький національний

університет ім. Ю. Федьковича

вул. Коцюбинського, 2,

м. Чернівці, Україна, 58012

### 1. Вступ

В теорії пружності анізотропних твердих тіл найбільш інформативними параметрами є модулі пружності  $C_{ijkl}$  та коефіцієнти Пуассона  $\mu_{ijkl}$ , які визначають механічні властивості матеріалів у певних кристалографічних напрямках. Впродовж десятиліть вважалося, що для пружних матеріалів коефіцієнти Пуассона  $\mu$  не можуть бути від'ємними [1], тобто в природі не існують тіла, які б розширювались у напрямку, перпендикулярному до напрямку розтягу. На можливість існування таких матеріалів вперше звернув увагу В. Фойхт, який для кристалів  $\text{NaClO}_3$  і  $\text{FeS}_2$  отримав від'ємні значення модуля пружності  $C_{12} < 0$  [2]. Ідея В. Фойхта виявилась плідною і привела до відкриття в кінці ХХ століття нового класу матеріалів з аномальними деформаційними властивостями –  $\mu < 0$ , які названі ауксетиками. Ауксетичні матеріали завдяки унікальним деформаційно-міцнісним характеристикам знайшли широке застосування для виготовлення ударно-поглинаючих і сейсмічно стійких конструкцій, акусто-оптичних приладів, п'єзоелектричних пристроїв тощо. На даний час продовжується інтенсивний пошук нових ауксетичних матеріалів та вивчення механізмів виникнення від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона [3].

### 2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Перший детальний огляд ауксетичних властивостей композиційних матеріалів, кристалічних тіл і молекулярних кристалів проведений в роботі [3]. В огляді наведені дослідження, опубліковані в основному до 2000 року. Узагальнені розрізнені відомості про перші експериментальні виявлення від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона різноманітних матеріалів. Розглядаються модельні структури ауксетиків та проведена спроба їх класифікації на основі деформаційних механізмів. Однак переважна більшість експериментальних і теоретичних досліджень зосереджена тільки на визначенні екстремальних значень коефіцієнтів Пуассона у певних кристалографічних напрямках.

В роботі [6] побудовані поперечні перерізи «стереографічних проекцій коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\alpha, \beta, \theta)$ » для деяких кристалів кубічної, гексагональної і моноклінної сингоній при фіксованих значеннях одного із кутів Ейлера  $\alpha, \beta, \theta$  та контури ділянок коефіцієнтів Пуассона як функції відношень модулів пружності  $C_{11}/C_{44}$  і  $C_{12}/C_{44}$ . Запропонована інтерпретація дозволяє визначити від'ємні значення  $\mu$  тільки в окремих кристалографічних напрямках, але не відтворює у повній мірі закономірностей формування куткових розподілів  $\mu(\alpha, \beta, \theta)$ .

Аналіз ауксетичних властивостей деяких кристалів кубічної, тетрагональної, гексагональної, ромбодричної і орторомбічної сингоній проведений в роботі [7]. При одновісному розтягу стержнів, вирізаних із монокристалів, визначено зміну модулів Юнга  $E_i$  і коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\phi, \theta, \psi)$  у залежності від їх відносної орієнтації і сингонії кристалів. Показано, що при певних орієнтаціях розтягу коефіцієнти Пуассона не тільки приймають від'ємні значення, але й можуть значно перевищувати за величинами граничні екстремальні значення, передбачені теоретично для ізотропних матеріалів. У той же час у роботі не розглядаються довільні орієнтації стержня, а обмежуються тільки деяким кутом його повертання  $\theta$  навколо головної осі. На жаль, при класифікації ауксетиків не враховується зміна типу кристалічної ґратки.

Визначення коефіцієнтів Пуассона деяких кубічних іонних кристалів в основних кристалографічних напрямках проведено в роботі [8]. Розраховані температурні (LiF, NaCN) і баричні (CuCl) залежності коефіцієнтів Пуассона в деяких напрямках. Запропоновано введення «критерію неаксіальної ауксетичності», який є функцією модуля об'ємної стисливості  $V = (C_{11} + 2C_{12})/3$  та модуля зсуву  $C_s = (C_{11} - C_{12})/2$ . Зауважимо, що величини  $V$  і  $C_s$  є константами кристала і не відтворюють анізотропії пружних властивостей. Більше того, необхідна і достатня умова неаксіальної ауксетичності кристалів кубічної сингонії –  $S_{11} + S_{12} - 0,5S_{44} > 0$  – отримана значно раніше в роботі [9]. Від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона зосереджені у 12 напрямках типу  $\langle 110 \rangle$ , тоді як в [11] розглядаються тільки чотири. Ауксетичні властивості LiF існують в інтервалі температур 220–1023 К, при чому площа кутового розподілу від'ємних значень коефіцієнта Пуассона зростає пропорційно збільшенню температури  $T$  і множника пружної анізотропії  $A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$  [10]. Некоректним є також введення понять «ізотропний і анізотропний» коефіцієнт Пуассона, адже за визначенням він є тензорною величиною для анізотропних кристалів.

В роботі [11] проведений розрахунок «анізотропних і ізотропних» коефіцієнтів Пуассона при зміні температури в KCN і концентрації в сплавах  $Sm_{1-x}Y_xS$ . Виявлено, що поблизу точок фазових переходів коефіцієнти Пуассона досягають граничних значень  $(-1; +0,5)$ . Однак механізми і умови, які наближають величини  $\mu$  до граничних значень не виявлені.

Для кристалів тетрагональної сингонії в роботі [12] мінімальні, максимальні, а також усереднені за всіма напрямками коефіцієнти Пуассона. Спроба провести системний аналіз ауксетичних властивостей даних кристалів виявилась не ефективною. По-перше, систематизація за екстремальними значеннями  $\mu_{\min}$  і  $\mu_{\max}$ , як і в роботі [7], є некоректною, оскільки монокристали даної сингонії розділяються на аксіальні і неаксіальні ауксетики. По-друге, розділ на «зони кутових орієнтацій» з від'ємними значеннями коефіцієнтів Пуассона і зони з додатними значеннями  $\mu$  деякою поверхнею ауксетичності є доцільним, однак поверхня ауксетичності є індивідуальною для кожного кристала і тим більше для певного типу аксіальної чи неаксіальної ауксетичності кристалів. Тому висновок в [12], що «топологічна структура цієї поверхні виявляється різною для різних ауксетичних кристалів» не несе ніякої

інформації. Звичайно, що при такому аналізі автори прийшли до наступного висновку: «якого-небудь зв'язку між мінливістю модуля Юнга і від'ємністю коефіцієнта Пуассона 7-константних тетрагональних кристалів не виявлено».

У даній роботі із експериментальних значень модулів пружності  $C_{ijkl}$  [4] визначені коефіцієнти Пуассона  $\mu_{ijkl}$  та вперше побудовані вказівні поверхні ауксетичності молекулярних монокристалів фуллеритів  $C_{60}$  в інтервалі температур 100–300 К. На основі аналізу анізотропії пружних властивостей та термодинамічних параметрів кристалічної ґратки фуллерита  $C_{60}$  визначені основні умови і критерії виникнення аномальних деформацій та механізми і закономірності формування ауксетичних властивостей поблизу точок фазових перетворень  $T_g = 90$  К і  $T_k = 260$  К. Дана робота є продовженням циклу досліджень, які проводяться на кафедрі ФТТ ЧНУ по вивченню механізмів і закономірностей формування ауксетичних властивостей, характеру хімічних зв'язків та динаміки кристалічних ґраток кристалів високої, середньої та низької категорій [5].

### 3. Мета і завдання дослідження

Метою даної роботи є вивчення особливостей формування ауксетичних властивостей фуллерита  $C_{60}$  в інтервалі температур 100–300 К.

Для досягнення поставленої мети були поставлені наступні завдання:

- створення програми, яка дозволяє із використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  розрахувати коефіцієнти Пуассона  $\mu_{ij}$  у всіх можливих кристалографічних напрямках  $(hkl)$ , визначити напрямки в яких  $\mu_{ij} < 0$  та побудувати температурну залежність вказівних поверхонь ауксетичності монокристалів  $C_{60}$ ;
- визначення типу ауксетичності  $C_{60}$  та встановлення необхідних і достатніх умов його виникнення;
- виявлення впливу пружної анізотропії монокристалів на формування вказівних поверхонь ауксетичності та ступеня ауксетичності;
- встановлення основних закономірностей температурної залежності ауксетичності монокристалів  $C_{60}$  поблизу точок фазового перетворення  $T_g = 90$  К і  $T_k = 260$  К.

### 4. Теоретичні основи формування ауксетичних властивостей $C_{60}$

В класичній теорії пружності коефіцієнт Пуассона визначається за співвідношенням [1]

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{3B - 2G}{3B + G}, \quad (1)$$

де  $B$  – модуль всебічного стиску,  $G$  – модуль зсуву, які рівні відповідно

$$B = [3(S_{11} + 2S_{12})]^{-1}; \quad G = [2(S_{11} - S_{12})]^{-1}. \quad (2)$$

Максимальних значень коефіцієнт Пуассона досягає при  $G = 0$  і  $\mu = 1/2$ , а мінімальних – при  $B = 0$  і  $\mu = -1$ .

У роботі [1] стверджується, що «у природі невідомі тіла, для яких було б  $\mu < 0$ ...».

Для анізотропних твердих тіл коефіцієнт Пуассона у загальному випадку записується у вигляді

$$\mu_{ijj} = -\frac{S_{ijj}}{S_{ijj}} \quad (3)$$

або у позначеннях Фойгта

$$\mu_{ij} = -\frac{S_{ij}}{S_{jj}} \quad (4)$$

Для визначення залежності коефіцієнта Пуассона від напрямків необхідно записати загальний вираз ортогонального переходу від системи координат XYZ до системи X'Y'Z', яка повернута на деякий кут відносно первинної XYZ [13]:

$$S'_{ijkl} = \alpha_{im} \alpha_{jn} \alpha_{ko} \alpha_{lp} S_{mnop} \quad (5)$$

де  $\alpha_{f(ijkl)g(mnop)}$  – напрямні косинуси, а  $f, g = 1, 2, 3$ . Підставивши (5) в (3), отримаємо вираз, який визначає залежність коефіцієнта Пуассона від напрямків, і для кристалів кубічної сингонії він має вигляд:

$$\begin{aligned} \mu'_{ij} = & -[(\alpha_{11}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2)S_{11} + \\ & + (\alpha_{11}^2 \alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2 \alpha_{21}^2 + \alpha_{11}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2 \alpha_{21}^2 + \\ & + \alpha_{12}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2 \alpha_{13}^2)S_{12} + (\alpha_{12} \alpha_{13} \alpha_{22} \alpha_{23} + \\ & + \alpha_{11} \alpha_{13} \alpha_{21} \alpha_{23} + \alpha_{11} \alpha_{12} \alpha_{21} \alpha_{22})S_{44}] / [(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4 + \\ & + \alpha_{23}^4)S_{11} + (2\alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2 + 2\alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 + \\ & + 2\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2)S_{12} + (\alpha_{22}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2 \alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2 \alpha_{22}^2)S_{44}]. \quad (6) \end{aligned}$$

Зауважимо, що напрямні косинуси формують матрицю ортогонального перетворення:

$$\alpha_{fg} = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{vmatrix} \quad (7)$$

У співвідношенні (6) компоненти  $\alpha_{31}$ ,  $\alpha_{32}$ ,  $\alpha_{33}$  не фігурують, оскільки значення коефіцієнта Пуассона залежить від розташування двох взаємоперпендикулярних векторів, а не трьох. При цьому компоненти матриці ортогонального перетворення  $\alpha_{fg}$  задовольняють наступним рівнянням:

$$\begin{aligned} \alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2 + \alpha_{13}^2 &= 1, \\ \alpha_{21}^2 + \alpha_{22}^2 + \alpha_{23}^2 &= 1, \\ \alpha_{11} \cdot \alpha_{21} + \alpha_{12} \cdot \alpha_{22} + \alpha_{13} \cdot \alpha_{23} &= 0. \quad (8) \end{aligned}$$

Із (8) слідує, що у співвідношенні (6) фігурують три незалежних аргументи, тобто величини  $\mu'_{ij}$  зображуються чотирьохвимірною фігурою. Побудувати чотирьохвимірну поверхню в трьохвимірній системі координат неможливо, реально можна побудувати тільки певні перерізи характеристичної поверхні  $\mu_{ij}$ . Тому, нами була створена програма, яка дозволяє за співвідношенням (6) розрахувати значення коефіцієн-

тів Пуассона у всіх можливих напрямках, вибрати напрямки, в яких  $\mu'_{ij} < 0$ , та побудувати вказівні поверхні ауксетичності монокристалів.

### 5. Аналіз ауксетичних властивостей фуллерита C<sub>60</sub>

Кристалічна ґратка фуллеритів утворюється сфероїдальними молекулами фулеренів C<sub>n</sub>, де атоми вуглецю мають переважно sp<sup>2</sup>-гібридну електронну конфігурацію. Фуллерит C<sub>60</sub> при нормальних умовах має щільно упаковану ГЦК ґратку, просторова група симетрії Fm3m, період кристалічної ґратки a = 14,16 Å. Взаємодія молекул в кристалічній ґратці характеризується слабкими ван-дер-вальсовими силами з невеликим вмістом ковалентного зв'язку. При T<sub>c</sub> = 260 K відбувається перехід із високотемпературної розупорядкованої до орієнтаційно упорядкованої фази з примітивною кубічною ґраткою Pa3, а при T = 90 K – перехід у стан орієнтаційного скла [14]. Фазові стани відрізняються характером трансляційних, лібраційних, обертових міжмолекулярних, а також внутрішньомолекулярних коливань, які визначають теплові, акустичні і механічні властивості фуллеритів C<sub>60</sub>.

На рис. 1, a–d наведена температурна залежність вказівних поверхонь ауксетичності фуллерита C<sub>60</sub> в інтервалі температур 100–300 K. Ауксетичні властивості фуллерита C<sub>60</sub> виявлені нами вперше. Розрахунок від'ємних значень  $\mu_{ij}$  та визначення ауксетичних напрямків проведені за співвідношенням (6) з використанням експериментальних значень модулів пружності S<sub>ij</sub>(T), отриманих у роботі [4]. Від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu < 0$  спрямовані вздовж кристалографічних напрямків типу <110> – неаксіальна ауксетичність.

Зміна кутів Ейлера  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$  від 0 до 2 $\pi$  з певними кроками  $d\phi$ ,  $d\theta$ ,  $d\psi$  задає усі можливі орієнтації кристала в просторі. Якщо кристал є ауксетиком, то при певних орієнтаціях коефіцієнт Пуассона буде приймати від'ємні значення. Якщо кристал не є ауксетиком, то коефіцієнт Пуассона при жодній із орієнтацій не буде від'ємним. Звичайно, що кількість орієнтацій залежить від величини кроків  $d\phi$ ,  $d\theta$ ,  $d\psi$ . Відношення кількості орієнтацій кристала, при яких коефіцієнт Пуассона є від'ємний, до загальної кількості можливих орієнтацій називається ступенем ауксетичності S<sub>a</sub>. Температурна залежність S<sub>a</sub>(T) наведена на рис. 2, a. При зростанні температури від 100 K до 170 K ступінь ауксетичності S<sub>a</sub> зменшується пропорційно зменшенню множника пружної анізотропії A = 2C<sub>44</sub> / (C<sub>11</sub> – C<sub>12</sub>) (рис. 2, б). Ауксетичність фуллерита C<sub>60</sub> повністю зникає в інтервалі температур 170 < T < 259 K, при цьому анізотропія залишається практично постійною величиною (A=2,2). При T ≥ 259 K ступінь ауксетичності знову швидко зростає пропорційно стрімкому росту анізотропії A. Виявлена закономірність є характерною для кристалів всіх типів кубічної сингонії: зростання ступеня ауксетичності поблизу точок фазового перетворення.

Така аномальна поведінка S<sub>a</sub>(T) і A(T) може бути пояснена на основі аналізу термодинамічних властивостей фуллерита C<sub>60</sub>. Температурні залежності періоду кристалічної ґратки фуллерита C<sub>60</sub> a(T) і молярного об'єму V(T) зазнають різких стрибків тільки при фазовому переході із високотемпературного розупорядкованого стану (ГЦК ґратка) до орієнтаційно упо-

рядкованого стану (примітивна кубічна гратка Pa3) при  $T=260\text{ K}$  [15]. У високотемпературній області  $T > T_c$  внаслідок теплового збудження обертових ступенів вільності зростає хаотичне обертання молекул  $C_{60}$ , що забезпечує енергетичну вигідність і стабільність щільно упакованої ГЦК структури. Наслідком стрибкоподібної зміни  $C_{ij}(T)$  [10] та  $a(T)$  і  $V(T)$  [15] при  $T_c = 260\text{ K}$  є виникнення аномальних деформацій і поява ауксетичності. Подальше збільшення температури приводить до зростання ангармонійності теплових коливань молекул  $C_{60}$  і збільшення ступеня ауксетичності  $S_a$ .

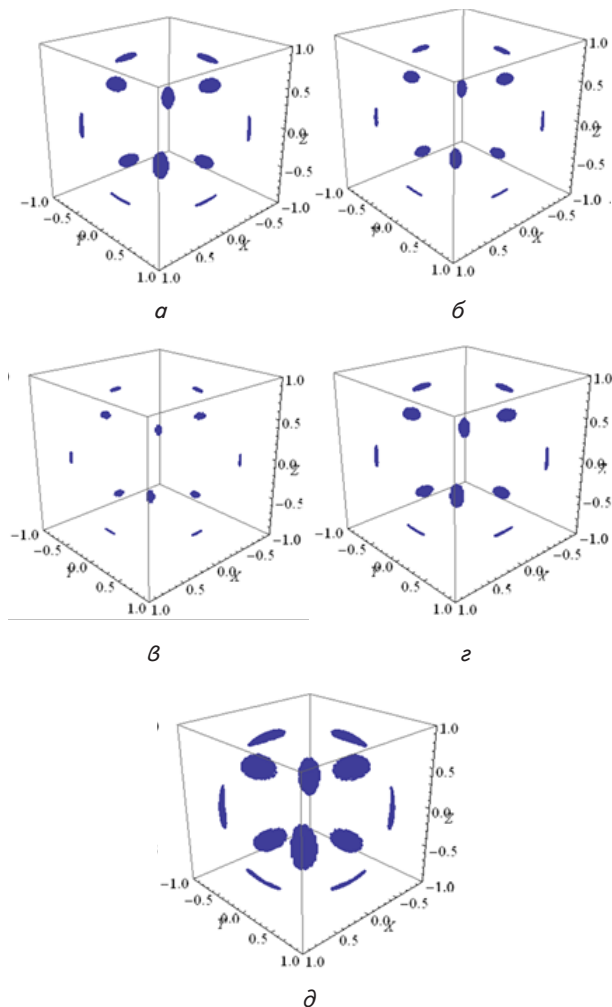


Рис. 1. Температурна залежність вказівних поверхонь ауксетичності фуллерита  $C_{60}$ : а – 100 K,  $A=2,25$ ; б – 140 K,  $A=2,22$ ; в – 170 K,  $A=2,2$ ; г – 259 K,  $A=2,23$ ; д – 300 K,  $A=2,5$

Важливими характеристиками динаміки кристалічної гратки є температура Дебая  $\theta = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}$  і параметр Грюнайзена, який за визначенням дорівнює:

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}, \quad (9)$$

де  $\omega_i$  – частота  $i$ -тої моди коливань. Параметр Грюнайзена  $\gamma$  відображає особливості і характер зміни частот фонного спектра кристала при зміні об'єму і в деякій мірі характеризує ангармонійність коливань. Величи-

ни  $\theta$  і  $\gamma$  можна розрахувати за відомими співвідношеннями [15, 16]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left( \frac{9N}{4\pi V} \right)^{-1/3} \rho^{-1/2} \gamma^{-1/3},$$

$$\gamma = \frac{V}{C_V} \alpha_{11} (C_{11} + 2C_{12}), \quad (10)$$

де  $V$  – молярний об'єм,  $C_V$  – молярна теплоємність при сталому об'ємі,  $\rho$  – густина,  $N$  – число Авогадро; а функція  $j$  за методикою Хаустона може бути представлена у вигляді ряду гармонійних поліномів, члени яких є комбінаціями модулів пружності  $C_{ij}$ , інші позначення – загальноприйняті.

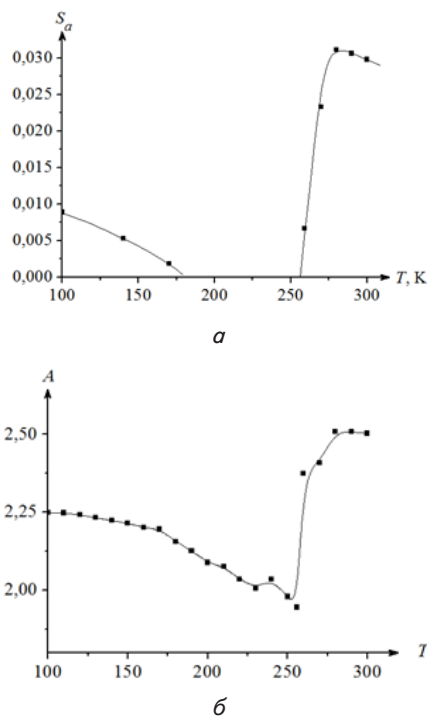


Рис. 2. Температурні залежності ступеня ауксетичності та анізотропії фуллерита  $C_{60}$ : а – ступінь ауксетичності  $S_a(T)$ ; б – анізотропія  $A(T)$

На рис. 3, а, б наведені температурні залежності  $\theta(T)$  і  $\gamma(T)$ , розраховані за експериментальними величинами  $V(T)$ ,  $C_V(T)$ ,  $\rho(T)$ ,  $\alpha(T)$  та  $C_{ij}(T)$  фуллерита  $C_{60}$ , які представлені в роботах [4, 15]. Зазначимо, що така суттєва різниця у величинах  $\theta$  (рис. 3, а) обумовлена вибірковою чутливістю методів визначення вказаних термодинамічних величин, які використані авторами робіт [10, 14], до різних частотних інтервалів  $\Delta\omega$  реальної функції спектрального розподілу частот коливань гратки  $g(\omega)$  фуллерита  $C_{60}$ .

Нагадаємо, що закон Дебая  $C_V \sim T^3$  справедливий для любых твердих тіл, незалежно від їх атомної або молекулярної структури та типу хімічного зв'язку, тільки в області температур, близьких до абсолютного нуля. Для фуллерита  $C_{60}$  істинний закон  $T^3$  проявляється при  $T \leq \theta_{\max} / 100 = 0,1-1,88\text{ K}$  [17], тобто у фазі орієнтаційного скла.

Слід також звернути особливу увагу на внесок у загальну теплоємність  $C_V$  трансляційних, обертових міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних коли-



вань при різних температурах. У загальному випадку теплоємність при постійному об'ємі при умові адитивності внесків можна записати у вигляді [14]:

$$C_V = C_{tr} + C_{rot} + C_{in}, \tag{11}$$

де  $C_{tr}$  – трансляційна,  $C_{rot}$  – обертова міжмолекулярна,  $C_{in}$  – внутрішньо-молекулярна складові теплоємності.

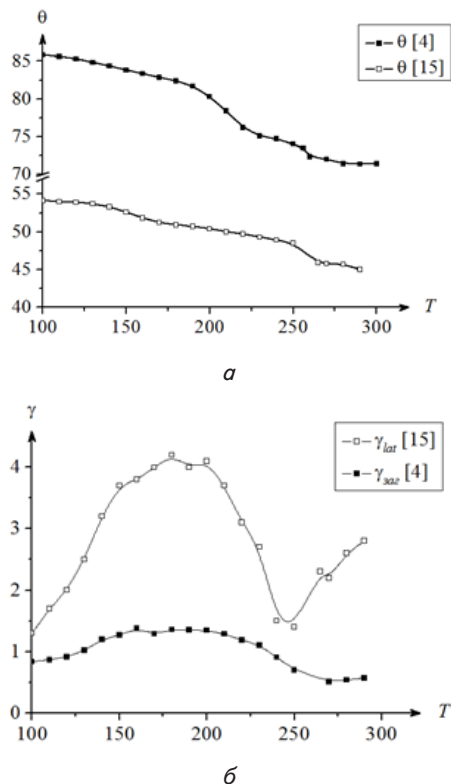


Рис. 3. Температурні залежності термодинамічних параметрів фуллерита  $C_{60}$ : а – характеристична температура  $\theta(T)$ ; б – параметр Грюнайзена  $\gamma(T)$ :  $\square$  – розраховані за експериментальними даними  $C_V$  [15];  $\blacksquare$  – за  $C_{ij}(T)$ [4]

Як показано в [15] в інтервалі температур 0–200 К теплоємність  $C_V$  поступово наростає і є сумою трьох внесків  $C_{tr}$ ,  $C_{rot}$  і  $C_{in}$ . При фазовому переході  $T_g = 90$  К не виявлено аномалій у температурній залежності  $C_V(T)$ . Отже, фазовий перехід орієнтаційне скло – упорядкована фаза обумовлена стрибкоподібною зміною періоду кристалічної ґратки  $a(T)$  фуллерита  $C_{60}$ , що приводить до зростання ступеня ауксетичності поблизу  $T_g$ . Зауважимо, що температура Дебая  $\theta(T)$ , яка є усередненою характеристикою спектра коливань, у даній області температур плавно зменшується, не виявляючи також ніяких аномалій при  $T_g = 90$  К (рис. 3, а).

При наближенні до температури фазового переходу  $T_c = 260$  К обертова складова теплоємності  $C_{rot}$  різко зростає і потім швидко зменшується у високотемпературній області [15]. Це пов'язано з інтенсифікацією процесів орієнтаційного розупорядкування молекул  $C_{60}$ , що є характерним і для інших молекулярних кристалів, і приводить до появи горизонтальної площадки і зміни нахилу на кривій залежності  $\theta(T)$  (рис. 3, а). Отже, механізм виникнення аномальних деформацій та появи ауксетичності при  $T_c = 260$  К обумовлений орієнтаційним розупорядкуванням обертового руху молекул та зміною періоду кристалічної ґратки фуллерита  $C_{60}$ .

При наближенні до температури плавлення  $T_{пл} = 360$  К внутрішньомолекулярні коливання дають суттєвий внесок у загальну теплоємність  $C_V$  ( $C_{in} \approx C_{rot}$ ) [15], що приводить до збільшення аугсетичності теплових коливань і зростання ступеня ауксетичності  $S_a$  (рис. 2, а) та множника пружної анізотропії  $A$  (рис. 2, б).

Виявлення механізмів і закономірностей формування ауксетичності в точках фазових переходів  $T_g = 90$  К і  $T_c = 260$  К задовільно описується в моделі Дебая за допомогою характеристичної температури  $\theta$ . Однак, в околі температури  $T \approx 170$  К, де виявлена поява ауксетичності фуллерита  $C_{60}$ , ніяких аномалій у залежності  $\theta(T)$  не спостерігається. Більш чутливим до деформацій кристалічної ґратки, на нашу думку, повинен бути параметр Грюнайзена, який є мірою зсуву частот коливального спектра кристалу  $\omega_i$  внаслідок зміни об'єму. На рис. 3, б наведена розрахована нами температурна залежність  $\gamma_{zar}$ , яка враховує трансляційні, лібраційні і внутрішньомолекулярні коливання. Розрахунок  $\gamma_{zar}$  проводився з використанням експериментальних величин  $V(T)$ ,  $C_V(T)$  і  $\alpha(T)$ , отриманих в [15] та  $C_{ij}(T)$  із роботи [4]. Для порівняння на рис. 3, б приведена температурна залежність ефективного параметра Грюнайзена  $\gamma_{lat}(T)$ , який визначається тільки частотами фононних і обертових коливань молекул [15]. У високотемпературній фазі при  $T > T_c$  молекули  $C_{60}$  орієнтаційно розупорядковані і зростання параметра Грюнайзена обумовлено в основному внутрішньомолекулярними коливаннями. При наближенні до фазового переходу порядок-безпорядок відбувається поступове замороження розупорядкованих обертових коливань молекул і параметр Грюнайзена поступово набуває мінімальних значень:  $\gamma_{zar} = 0,89$ ,  $\gamma_{lat} = 1,5$ . При  $T_c = 260$  К відбувається фазовий перехід до орієнтаційно упорядкованого стану, в якому молекули всіма третього порядку орієнтовані вздовж чотирьох просторових діагоналей  $\langle 111 \rangle$  кубічної ґратки. У результаті повороту молекули поступово опиняються в двох потенційних ямах з пентагонною Р і гексагональною h конфігураціями, які відповідають двом мінімумам взаємодії сусідніх молекул  $U_p$  і  $U_n$  ( $\Delta U = 12$  меВ) [18]. Орієнтаційно упорядкований обертальний рух молекул приводить до стабілізації примітивної кубічної ґратки Ра3 і зменшення множника пружної анізотропії до мінімальних значень  $A = 2,2$ . Характерно, що при  $T = 260$  К  $C_{rot}$  досягає максимальних значень. З подальшим зниженням температури відбувається зменшення частоти обертового руху молекул і зміна концентраційного співвідношення між р- і h-конфігураціями. Заморожування руху молекул при  $T < 160$  К є початком формування стану орієнтаційного скла, який супроводжується появою заборонених структурою Ра3 дифракційних максимумів та їх уширення внаслідок виникнення неоднорідних аномальних деформацій ґратки [15]. Параметри Грюнайзена набувають максимальних значень  $\gamma_{zar} = 1,35$ ,  $\gamma_{lat} = 4,19$  при  $T = 170$  К і виявляються ауксетичні властивості фуллерита  $C_{60}$ .

Отже, початок формування стану орієнтаційного скла при  $T = 170$  К є безпосередньою причиною появи ауксетичних властивостей фуллерита  $C_{60}$ . Ідеальній термодинамічно рівноважній структурі ПК фази Ра3 відповідають р-конфігурації всіх молекул [18]. При подальшому зниженні температури відбувається поступове “вимержання” гексагональних збуджень, зростання

анізотропії  $A$  і ріст ступеня ауксетичності  $S_a$ , (рис. 2, *a, б*), при цьому параметри Грюнайзена набувають мінімальних значень:  $\gamma_{zar} = 0,82$ ,  $\gamma_{lat} = 1,31$  (рис. 3, *б*).

Відзначимо, що виявлена аномалія деформаційних властивостей фуллерита  $C_{60}$  і поява ауксетичності при  $T = 170$  К не спостерігається на температурних залежностях періоду кристалічної ґратки  $a(T)$ , теплоємності  $C_V(T)$ , температури Дебая  $\theta(T)$ . На температурних залежностях коефіцієнта лінійного теплового розширення при  $T = 155$  К виявлена “незначна особливість” [15], а  $\gamma_{zar}$  змінюється в межах  $1,1 \div 1,5$ . Запропонована нами методика визначення аномальних деформацій при зміні обертового руху молекул дозволяє не тільки виявити появу ауксетичних властивостей а й отримати її кількісну величину – коефіцієнт Пуассона  $\mu_{ij}$  у певних кристаллографічних напрямках ( $\mu_{[110]}^{[110]} = -0,003$  при  $T = 170$  К).

## 6. Висновки

1. Виявлена умова виникнення неаксіальної ауксетичності монокристалів  $C_{60}$ :  $S_{11} + S_{12} - 0,5S_{44} > 0$ .
2. Вперше побудована температурна залежність вказівних поверхонь ауксетичності  $C_{60}$ , яка відображає зміну аномальної деформації. Встановлено, що ступінь ауксетичності  $S_a$  зростає пропорційно збільшенню множника пружної анізотропії  $A$ .
3. Виявлено зростання ступеня ауксетичності поблизу фазового переходу  $T = 90$  К (орієнтаційне скло – упорядкована фаза), яке обумовлене стрибкоподібною зміною періоду кристалічної ґратки  $a(T)$ .
4. Показано, що механізм виникнення аномальних деформацій та появи ауксетичності при  $T = 260$  К обумовлений орієнтаційним розупорядкуванням обертового руху молекул.

## Література

1. Ландау, Л. Д. Теория упругости [Текст] / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
2. Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik [Text] / W. Voigt. – Leipzig, Berlin: Teubner, 1910. – 964 p.
3. Конёк, Д. А. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (обзор) [Текст] / Д. А. Конек, К. В. Войцеховский, Ю. М. Плескачевский, С. В. Шилько // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2004. – Т. 10, № 1. – С. 35–69.
4. Кобелев, Н. П. Особенности температурного поведения упругих модулей твёрдого  $C_{60}$  [Текст] / Н. П. Кобелев, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоро, Я. М. Соифер // ФТТ. – 2002. – Т. 44, В. 3. – С. 416–418.
5. Раранський, М. Д. Ауксетичні властивості кристалів гексагональної сингонії [Текст] / М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 34–43.
6. Tokmakova, S. P. Stereographic projections of Poisson's ratio in auxetic crystals [Text] / S. P. Tokmakova // Physica status solidi (b). – 2005. – Vol. 242, Issue 3. – P. 721–729. doi: 10.1002/pssb.200460389
7. Гольдштейн, Р. В. Ауксетическая механика кристаллических материалов [Текст] / Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко // Механика твердого тела. – 2010. – № 4. – С. 43–62.
8. Беломестных, В. Н. Коэффициенты поперечных деформаций кубических ионных кристаллов [Текст] / В. Н. Беломестных, Э. Г. Соболева // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – С. 84–87.
9. Светлов, И. Л. Анизотропия коэффициента Пуассона монокристаллов никелевого сплава [Текст] / И. Л. Светлов, А. И. Эпитин, А. И. Кривко, А. И. Самойлов, И. Н. Одинцев, А. П. Андреев // ДАН СССР. Техническая физика. – 1988. – Т. 302. – С. 1372–1375.
10. Раранський, М. Д. Критерії та механізми виникнення ауксетичності кристалів кубічної сингонії [Текст] / М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. М. Гунько // Металофізика і новітні технології. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 379–396.
11. Теслева, Е. П. Варианты предельных значений коэффициентов Пуассона твердых тел [Текст] / Е. П. Теслева, Т. А. Белькова // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2013. – № 12. – С. 75–78.
12. Гольдштейн, Р. В. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для 7-константных тетрагональных кристаллов и нано/микротрубок из них [Текст] / Р. В. Гольдштейн, В. А. Городцов, Д. С. Лисовенко // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17, № 5. – С. 5–14.
13. Сиротин, Ю. И. Основы кристаллофизики [Текст] / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. – М.: Наука, 1979. – 680 с.
14. Елецкий, А. В. Фуллерены [Текст] / А. В. Елецкий, В. М. Смирнов // УФН. – 1993. – № 2. – С. 3–58.
15. Аксёнова, Н. А. Анализ термодинамических свойств фуллерита  $C_{60}$  [Текст] / Н. А. Аксёнова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стрежемечный // ФНТ. – 1999. – Т. 25, № 8/9. – С. 964–975.
16. Алерс, Дж. Использование измерений скорости звука для определения температуры Дебая в твёрдых телах. В кн. Динамика решётки [Текст] / Дж. Алерс; под ред. У. Мезона. – М.: Мир, 1968. – 391 с.
17. Михальченко, В. П. О величинах температур Дебая фуллерита  $C_{60}$  [Текст] / В. П. Михальченко // ФТТ. – 2010. – Т. 52, В. 7. – С. 1444–1452.
18. Нацик, В. Д. Теория ориентационной релаксации в низкотемпературной фазе фуллерита  $C_{60}$  [Текст] / В. Д. Нацик, А. В. Подольский // ФНТ. – 1998. – Т. 24, № 7. – С. 689–703.