

ФОНОННІ СПЕКТРИ КВАЗІФУЛЕРЕНІВ C_{30} І C_{42}

А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, І.І. Небола

Ужгородський національний університет 88000, Ужгород, вул. А.Волошина, 54

Проведено опис кристалічних утворень квазіфулеренів C_{30} і C_{42} в концепції надпросторової симетрії. Базуючись на сукупності модуляційних векторів, одержано систему рівнянь стосовно амплітуд функцій масової модуляції, побудовано узагальнену динамічну матрицю і розраховані фононні спектри для високосиметричних напрямків зони Брилюена.

Наноструктури, каркасні структури, різноманітні полікристалічні утворення, що мають специфічні фізичні властивості і розміри “зерен” до 100 нм, можуть вважатися неупорядкованими, поряд з тим їхня структура є сталою і кожен атом має свою позицію або сталу ймовірність заповнення якогось вузла, це дозволяє розглядати їхню структуру як умовно трансляційно-інваріантну. Знехтувавши енергією взаємодії між “зернами” такі структури можна розглядати як складні структури, що описуються як природні надгратки, з базовою структурою - протокристалу [1]. Така надструктура є новим трансляційно-інваріантним утворенням з базовими векторами, що в ціле число раз більші за базові трансляції протокристалу і може розглядатися як фізично модульована структура [2]. Вузли надгратки розбиваються на сукупність орбіт, кожна з яких зайнята деяким сортом атомів або незайнята, утворюючи певний тип природної надгратки, дослідження яких зручно здійснювати в рамках концепції над просторової симетрії [2].

Мета даної роботи – провести моделювання дисперсії фононних спектрів кристалічних структур з простою кубічною решіткою (ПКР) на базі C_{30} та C_{42} виходячи з концепції над просторової симетрії [3, 4].

Цікавими представниками сучасних матеріалів є кристалічні утворення фулеренів. У молекулах фулеренів атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, з яких складена поверхня сфери або еліпсоїд [5].

Найбільш повно вивчений представник цього сімейства — 60-фулерен (C_{60}), у якому вуглецеві атоми утворюють багатогранник, що складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників і нагадує футбольний м'яч (рис. 1).

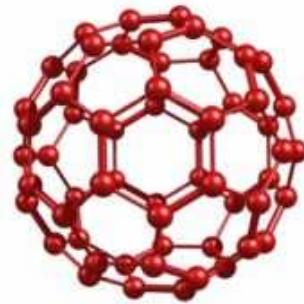


Рис. 1. Фулерен C_{60} .

При кімнатних температурах кристал C_{60} має гранецентровану кубічну (ГЦК) елементарну комірку з постійною ґратки 14.15 Å, але при зниженні температури відбувається фазовий перехід першого роду ($T_{кр} \approx 260$ K) і кристал C_{60} змінює свою структуру на просту кубічну (ПКР) (постійна ґратки 14.11 Å) [5]. При температурі $T > T_{кр}$ молекули C_{60} хаотично обертаються навколо свого центра рівноваги, а при зниженні температури до критичної дві осі обертання заморожуються. Повне заморожування обертань відбувається при 165 K.

У даній роботі зроблено спробу дослідити фононні спектри модельних кристалічних структур квазіфулеренів C_{30} та C_{42} з ПКР. Для опису використано $8a \times 8a \times 8a$ надгратку.

Концепція надпросторової симетрії дає можливість розглядати сполуки даного типу з єдиної точки зору. Утворений простір матиме наступні прямий та обернений базиси:

Прямий базис:

$$a_1 = \left(a, a, a, \frac{b}{4}, \frac{b}{4}, \frac{b}{4} \right),$$

$$a_2 = \left(a, a, a, \frac{b}{4}, \frac{b}{4}, \frac{b}{4} \right),$$

$$a_3 = \left(a, a, a, \frac{b}{4}, \frac{b}{4}, \frac{b}{4} \right),$$

$$a_4 = (0, 0, 0, b, 0, 0),$$

$$a_5 = (0, 0, 0, 0, b, 0),$$

$$a_6 = (0, 0, 0, 0, 0, b),$$

Обернений базис:

$$a_1^* = \left(0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0, 0, 0 \right),$$

$$a_2^* = \left(\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}, 0, 0, 0 \right),$$

$$a_4^* = \left(\frac{\pi}{2a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}, 0, 0 \right), (1)$$

$$a_5^* = \left(0, \frac{\pi}{2a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}, 0 \right),$$

$$a_6^* = \left(0, 0, \frac{\pi}{2a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b} \right).$$

Сукупність модуляційних векторів визначається лінійною комбінацією компонент даного оберненого базису. Використовуючи розрахункове середовище *Maple*, згенеровано повну множину векторів модуляції в елементарній комірниці (512 хвильових векторів). Це дозволяє записати систему рівнянь модулюючих доданків $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$ функції стосовно амплітуд масової модуляції:

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{512} \rho_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}_j^*) e^{i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{n} - \mathbf{b}_j^* \cdot \Delta \mathbf{n})}, (2)$$

де вектори $(\mathbf{q}_j, \mathbf{b}^*)$ є лінійними комбінаціями оберненого базису в межах зони Брилюена [4]. Для тривимірної проекції структури:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^{54} \rho_l(\mathbf{q}_l, 0) \sum_{m=1}^{позирці} e^{i(\mathbf{q}_l \cdot \mathbf{n})} (3)$$

де $M(n, 0)$ – маса атома в позиції n ; $(\Delta n = 0)$. Розв'язки даної системи рівнянь, із врахуванням всіх заповнених позицій

атомами вуглецю, дають амплітуди модуляційних функцій

$$\left| \frac{1}{\rho_0} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \frac{\rho((i-j)\mathbf{b}^*)}{\rho_0} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0 (4)$$

де α, β – x, y, z, \mathbf{k} – хвильовий вектор, \mathbf{q}_i – вектор модуляції, а $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ – динамічні матриці, визначені у $\mathbf{k} + \mathbf{q}_i$ точці зони Брилюена ($i = 1, 2, \dots, 512$):

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum_{(n \neq 0)} \alpha_n \frac{n_\alpha n_\beta}{n^2} (1 - e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{n}}) (5)$$

де m – маса атома, n_α, n_β – проекції вектора \mathbf{n} на осі α, β .

У надпросторовому підході може бути отриманий розв'язок системи рівнянь руху атомів складного кристалу, а саме фононний спектр, що визначається розв'язками узагальненої задачі на власні значення (4), яку у спрощеному вигляді можна записати як

$$\left| \tilde{D} - \omega^2 M \right| = 0 (6)$$

де M – діагональна матриця, елементами якої є маси відповідних атомів.

Загальну кількість атомів структури C_{42} можна згенерувати із дев'яти атомів орбіт: $[3a, 0, 0]$, $[0, 3a, 0]$, $[0, 0, 3a]$, $[2a, 2a, 0]$, $[2a, 0, 2a]$, $[0, 2a, 2a]$, $[2a, 2a, a]$, $[2a, a, 2a]$, $[a, 2a, 2a]$. Динамічні матриці протокристалу, $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$, розраховувались, з врахуванням чотирьох координаційних груп, які розташовані на відстанях $\sqrt{a^2}$, $\sqrt{2a^2}$, $\sqrt{4a^2}$, $\sqrt{5a^2}$ та вибраних наступних силових постійних: 1200 н/м, 690 н/м, 533 н/м та 480 н/м відповідно.

Побудуємо повне коливне зображення для даного кристалу. Для цього використаємо просторову групу O_h за Ковальовим [6, 7]. Її дія на позиції атомів кристалу квазіфулерена C_{42} в кубічній фазі задає групу атомів, які не змінюють свого положення.

Якщо N_R – число рівноважних точок, що не змінюють свого положення при дії елемента симетрії R , тоді

$$X(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\alpha} \Delta^{-1}(\mathbf{R})_{\mathbf{k}\alpha, \mathbf{k}\alpha} = n_{\mathbf{R}} \text{Sp} \mathbf{R} = \\ = N_{\mathbf{R}}(1 + 2\cos\varphi_{\mathbf{R}}) = X_{\text{кол}} \quad (7)$$

де $\varphi_{\mathbf{R}}$ – кут оберту. Нехай величина $X(\mathbf{R})$ записана у вигляді лінійної комбінації характерів $X^{(1)}(\mathbf{R}), X^{(2)}(\mathbf{R}) \dots$ – різних незвідних зображень групи G :

$$X(\mathbf{R}) = a_1 X^{(1)}(\mathbf{R}) + a_2 X^{(2)}(\mathbf{R}) + \dots \quad (8)$$

тоді коефіцієнти розкладу будуть числом власних частот, що належать представленням $D^{(1)}(\mathbf{R}), D^{(2)}(\mathbf{R}) \dots$

Коефіцієнти a_p знаходяться із співвідношення

$$a_p = 1/h \sum_{\mathbf{R}} X(\mathbf{R}) X^p(\mathbf{R}) \quad (9)$$

де сумування проводиться по h елементам групи G .

$N_i = X_{\text{кол}} X_i$, де X_i – характер малого представлення за Ковальовим [6, 7].

Тоді згідно формули (8) матимемо:

$$X(\mathbf{R}) = 4\tau_1 + 2\tau_2 + 6\tau_3 + 8\tau_4 + 7\tau_5 + \tau_6 + 3\tau_7 + 4\tau_8 + 7\tau_9 + 10\tau_{10} \quad (10)$$

де $\tau_1, \tau_2, \tau_6, \tau_7$ – однократно вироджені незвідні зображення, τ_3, τ_8 – двократно вироджені, а $\tau_4, \tau_5, \tau_9, \tau_{10}$ – трьохкратно вироджені незвідні зображення. В результаті ми отримуємо 126 дисперсійних віток для 42 атомного квазіфулерену C_{42} , що цілком підтверджує вірність розрахунків (рис. 2).

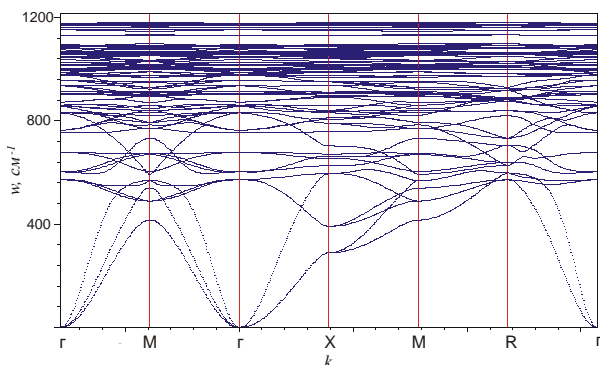


Рис. 2. Фононний спектр квазіфулерену C_{42} .

Порівнюючи отримані значення частот в точці Γ для квазіфулерену C_{42} із результатами розрахунків для двохша-

рових вуглецевих нанотрубок, які описані у [5, 8], бачимо, що розрахунки близькі один до одного ($0,1 \text{ eV} \approx 807,75 \text{ cm}^{-1}$).

Для розрахунку повного коливного зображення квазіфулерену C_{30} (рис. 3) необхідно врахувати зміну кількості атомів та їхніх позицій у структурі. Провівши аналогічні розрахунки отримаємо фононний спектр квазіфулерену C_{30} (рис. 4) та незвідне зображення даного кристалу в точці Γ .

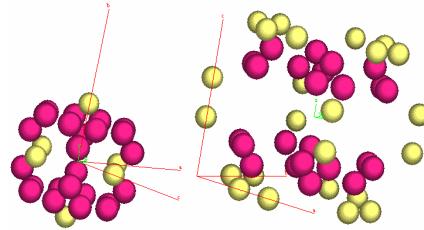


Рис. 3. Розміщення атомів у елементарній комірці квазіфулерену C_{30} .

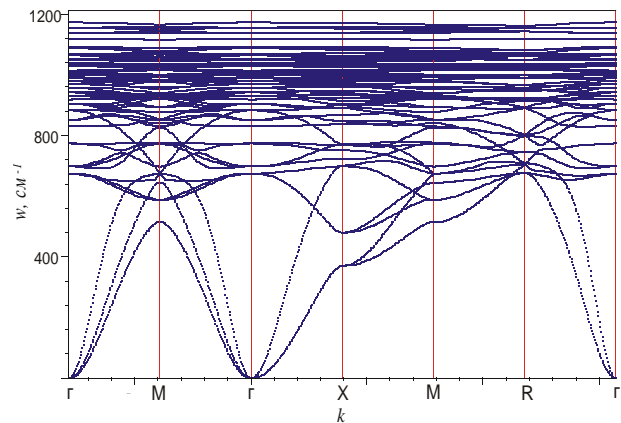


Рис. 4. Фононний спектр квазіфулерену C_{30} .

Отже згідно (7) отримуємо:

$$X(\mathbf{R}) = 3\tau_1 + \tau_2 + 4\tau_3 + 6\tau_4 + 5\tau_5 + \tau_6 + 2\tau_7 + 3\tau_8 + 5\tau_9 + 7\tau_{10} \quad (11)$$

де 7 – однократно вироджених дисперсійних віток ($\tau_1, \tau_2, \tau_6, \tau_7$), 7 – двократно вироджених (τ_3, τ_8) та 23 – трьохкратно вироджених дисперсійних віток ($\tau_4, \tau_5, \tau_9, \tau_{10}$), що, в цілому, дає 90 дисперсійних віток для 30 атомного квазіфулерену C_{30} . Це також підтверджує вірність розрахунків.

Розгляд і аналіз загальної системи рівнянь (2) і (3) забезпечує також можливість опису в позиціях структури

поряд з масовими й інших фізичних характеристик, таких як вектор зміщення.

Це в свою чергу, дозволяє досліджувати зміну симетрії при різного роду фазових переходах. Явний вигляд масової модуляційної функції визначатиме

структуру узагальненої динамічної матриці складного кристала, що дозволяє досліджувати специфіку фононних спектрів речовин типу квазіфулеренів C_{42} та C_{30} .

Література

1. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик А.В. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в концепции сверхпространственной симметрии // ФТТ. – 1987. – Т. 29, № 11. – С. 3223–3232.
2. Хачатурян Ф.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384 с.
3. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик А.В. Динамика решетки алмазоподобных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии // ФТТ. – 1990. – Т.32, №4. – С. 972-979.
4. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Киндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с (*SaxSaxSa*) сверхрешеткой // ФТТ. – 1993, – Т.35, №7. – С. 1852-1866.
5. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Фуллерены>.
6. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп, т.1 – Киев: изд-во АНУССР, 1961. – 256 с.
7. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, т.2. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
8. Иванченко Г.С., Лебедев Н.Г. Фононный спектр двухслойных углеродных нанотрубок // ФТТ. – 2006. – Т.48, № 12. – С. 2223-2227.

PHONON SPECTRA OF THE C_{30} AND C_{42} QUASIFULLERENES

A.Ya. Shteyfan, Z.V. Tsuranych, I.I. Nebola

Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

Description of the C_{30} and C_{42} quasifullerenes has been done by using the superspace symmetry concept. From the found array of the modulation vectors, the system of equations concerning the amplitudes of the modulating items of the mass modulation function has been furnished; the phonon spectra for the high-symmetry directions of the Brillouin zone have been obtained.

ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КВАЗИФУЛЛЕРЕНОВ C₃₀ И C₄₂

А.Я. Штейфан, З.В. Цуранич, И.И. Небола

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. А.Волошина, 54

Проведено описание кристаллических образований квазифуллеренов C₃₀ и C₄₂ в концепции сверхпространственной симметрии. Основываясь на совокупности модуляционных векторов, получено систему уравнений относительно амплитуд функций массовой модуляции, построено обобщенную динамическую матрицу и рассчитаны фононные спектры для высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна.