

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРИДОВ AC_{60} ($A=K, Rb$)

В.Л.Аксенов¹⁾, Ю.А.Осипьян*, В.С.Шахматов

Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ
141980 Дубна, Московской обл., Россия

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовока, Россия

Поступила в редакцию 14 июня 1995 г.

После переработки 25 июля 1995 г.

Развита феноменологическая теория Ландау фазового перехода в кристаллах AC_{60} ($A=K, Rb$). Исследованы изменения в позициях атомов щелочного металла, связанные с фазовым переходом.

Из экспериментальных исследований (см., например, [1]), известно, что в кристаллах фуллеридов AC_{60} ($A=K, Rb$) наблюдается фазовый переход (ФП) из гранецентрированной кубической фазы симметрии $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ в полимерноподобную фазу орторомбической симметрии $Pnnt(D_{2h}^{12})$. Орторомбическая фаза характеризуется более короткими расстояниями между ближайшими молекулами C_{60} в одном из трех кристаллических направлений, по которым направлены векторы трансляции решетки фазы $Fm\bar{3}m$. Это различие составляет величину порядка 8% и обусловлено специфической двойной связью между двумя ближайшими молекулами C_{60} .

В настоящее время существенный интерес представляют исследования микроскопической природы ФП. В этой связи важен сравнительный анализ физических свойств ФП в кристаллах AC_{60} и C_{60} . Отметим здесь, что при атмосферном давлении в C_{60} орторомбическая фаза не наблюдается, а ФП приводит к изменению симметрии $Fm\bar{3}m (O_h^5) \rightarrow Pa\bar{3}(T_h^8)$. Температуры ФП в кристаллах AC_{60} выше, чем в C_{60} . Например, в RbC_{60} $T_c \sim 380$ К по сравнению с $T_c \sim 260$ К в C_{60} .

В настоящей работе, на основе симметричного анализа, развита феноменологическая теория ФП в орторомбическую фазу в кристаллах AC_{60} . Обсуждена микроскопическая природа ФП. На основе анализа взаимодействий между параметрами порядка (ПП) исследованы возможные изменения в подсистеме атомов металла, связанные с ФП.

Согласно экспериментальным данным [1], ФП $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnnt$ приводит к удвоению объема примитивной ячейки фазы $Fm\bar{3}m$. Следовательно, этот ФП связан с одним из следующих волновых векторов на границе зоны Бриллюэна: (100), (010) или (001). Эти волновые векторы составляют единую звезду волнового вектора $\{k_{10}\}$ в фазе $Fm\bar{3}m$ [2].

Для определенности рассмотрим ФП с волновым вектором (001), то есть ФП в один из трех лучевых доменов (см. таблицу). Для одномерных неприводимых представлений (НП) τ_1, \dots, τ_8 ПП является однокомпонентным, а для двумерных НП τ_9 и τ_{10} имеются следующие комбинации компонент ПП:

¹⁾ e-mail: aksenov@lnp11.jinr.dubna.su

$C_1 \neq 0, C_2 = 0$ (или $C_1 = 0, C_2 \neq 0$), $C_1 = C_2 \neq 0$ и $C_1 \neq C_2 \neq 0$, для которых и указаны в таблице пространственные группы (ПГ) низкосимметричных фаз.

Фазовые переходы из фазы $Fm\bar{3}m$, происходящие с волновым вектором (001)

НП:	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5	τ_6	τ_7
ПГ:	D_{4h}^1	D_{4h}^4	D_{4h}^6	D_{4h}^7	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{15}	D_{4h}^9

НП:	τ_8	τ_9	τ_9	τ_9	τ_{10}	τ_{10}	τ_{10}
ПГ:	D_{2h}^{12}	D_{2h}^{12}	D_{2h}^{18}	C_{2h}^5	D_{2h}^{13}	D_{2h}^{17}	C_{2h}^2

Как видно из таблицы, наблюдаемая в эксперименте низкосимметричная фаза с ПГ $Pnnm(D_{2h}^{12})$ может появиться в результате конденсации типа $C_1 \neq 0, C_2 = 0$ (или $C_1 = 0, C_2 \neq 0$) для ПП симметрии τ_9 . Заметим, что ПП именно этой симметрии τ_9 [3], но с другим типом конденсации: $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 \neq 0$, приводит к изменению симметрии $Fm\bar{3}m \rightarrow Pa\bar{3}$ в кристалле C_{60} .

Таким образом, ФП в C_{60} связан с тремя лучами звезды $\{k_{10}\}$, а ФП в AC_{60} происходит по одному из трех лучей этой же звезды волнового вектора.

Феноменологическая теория ФП в кристалле C_{60} развивалась в ряде работ (см., например, [4,5]). Разложение свободной энергии записывается в виде

$$F_1 = F_c + F_{ce} + F_e. \quad (1)$$

Слагаемое F_c описывает ориентационные степени свободы молекул C_{60} :

$$F_c = a \sum_i C_i^2 + b(C_1 C_3 C_6 + C_1 C_4 C_5 + C_2 C_3 C_5 + C_2 C_4 C_6) + d_1 (\sum_i C_i^2)^2 + d_2 \sum_i C_i^4 + \dots, \quad (2)$$

где $a = \alpha(T - T_c)$, $\alpha > 0$, b, d_i являются феноменологическими константами теории, $\{C_i\}$, $i = 1, \dots, 6$ - шестикомпонентный ПП. Компоненты C_1 и C_2 имеют волновой вектор (001), C_3 и C_4 - (100), а C_5 и C_6 - (010). Упругая энергия F_e для кристаллов кубической симметрии имеет стандартный вид (см., например, [6]). Взаимодействие между компонентами ПП C_i и компонентами тензора деформации e_i записывается с помощью выражения [5]

$$F_{ce} = \gamma(C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 + C_6^2)(e_1 + e_2 + e_3). \quad (3)$$

Отметим, что взаимодействие (3) достаточно для описания спонтанных деформаций кристаллической ячейки при ФП в C_{60} с конденсацией ПП типа $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 \neq 0$, но совершенно не достаточно для описания ФП в кристаллах AC_{60} с конденсацией типа $C_1 \neq 0, C_2 = 0$ (или $C_2 \neq 0, C_1 = 0$), $C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = 0$. В последнем случае возникают дополнительные взаимодействия между компонентами ПП и компонентами тензора спонтанной деформации, преобразующимися по одинаковым НП. Так выражения $(C_3^2 + C_4^2 - C_5^2 - C_6^2)$ и $(2C_1^2 + 2C_2^2 - C_3^2 - C_4^2 - C_5^2 - C_6^2)$ преобразуются по двумерному НП E_g с волновым вектором $k=0$, как и $(e_1 - e_2, e_1 + e_2 - 2e_3)$. По трехмерному НП F_{2g} преобразуются выражения $(C_1^2 - C_2^2, C_3^2 - C_4^2, C_5^2 - C_6^2)$ и (e_6, e_4, e_5) . Таким образом, помимо взаимодействия (3), имеем следующие дополнительные взаимодействия:

$$F'_{ce} = \gamma'_1 [3(C_3^2 + C_4^2 - C_5^2 - C_6^2)(e_1 - e_2) +$$

$$\begin{aligned}
& + (2C_1^2 + 2C_2^2 - C_3^2 - C_4^2 - C_5^2 - C_6^2)(e_1 + e_2 - 2e_3)] + \\
& + \gamma_2'[(C_1^2 - C_2^2)e_6 + (C_3^2 - C_4^2)e_4 + (C_5^2 - C_6^2)e_5].
\end{aligned} \quad (4)$$

Взаимодействия (3), (4) позволяют полностью описать спонтанные деформации кристаллической ячейки при ФП типа $C_1 \neq 0$, $C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = 0$.

Кроме другого типа конденсации ПП, ФП в фуллериде AC_{60} отличается от ФП в C_{60} тем, что в кристалле AC_{60} имеется подсистема атомов щелочного металла. Эта подсистема атомов металла обладает определенными степенями свободы, которые могут иметь симметрию E_g , F_{2g} (волновой вектор $k=0$) или τ_9 (звезда волнового вектора $\{k_{10}\}$). Обозначим вторичные ПП, описывающие степени свободы симметрии E_g , F_{2g} и τ_9 , соответственно, через $\{\theta_i\}$, $i = 1, 2$, $\{\eta_i\}$, $i = 1, 2, 3$ и $\{\xi_i\}$, $i = 1, \dots, 6$. По аналогии с взаимодействиями (4), записываем

$$\begin{aligned}
F_{c\theta, c\eta} = & \beta_1[\sqrt{3}(C_3^2 + C_4^2 - C_5^2 - C_6^2)\theta_1 + (2C_1^2 + 2C_2^2 - C_3^2 - C_4^2 - C_5^2 - C_6^2)\theta_2] + \\
& + \beta_2[(C_1^2 - C_2^2)\eta_1 + (C_3^2 - C_4^2)\eta_2 + (C_5^2 - C_6^2)\eta_3].
\end{aligned} \quad (5)$$

Вторичный ПП $\{\xi_i\}$ и первичный ПП $\{C_i\}$ имеют одинаковую симметрию и, следовательно, линейно связаны друг с другом:

$$F_{c\xi} = \beta_3(C_1\xi_1 + \dots + C_6\xi_6). \quad (6)$$

Добавляя квадратичные слагаемые для всех введенных вторичных ПП:

$$F_{\theta, \eta, \xi} = \delta_1(\theta_1^2 + \theta_2^2) + \delta_2(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2) + \delta_3(\xi_1^2 + \dots + \xi_6^2), \quad (7)$$

получаем разложение свободной энергии, которое является обобщением разложения свободной энергии для фуллерита C_{60} и описывает ФП в кристаллах AC_{60} :

$$F = F_1 + F'_{ce} + F_{c\xi} + F_{c\theta, c\eta} + F_{\theta, \eta, \xi}. \quad (8)$$

Обсудим ФП в кристаллах AC_{60} . По аналогии с ФП в кристалле C_{60} будем считать, что первичный ПП $\{C_i\}$ описывает ориентационное упорядочение осей поворота молекул C_{60} . Вторичные ПП $\{\theta_i\}$, $\{\eta_i\}$ и $\{\xi_i\}$ описывают изменения в подсистеме атомов металла.

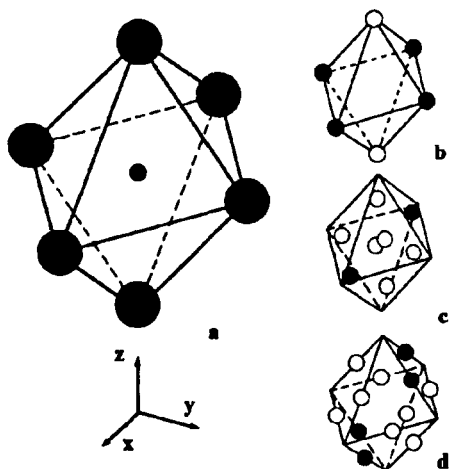
При конденсации первичного ПП типа $C_1 \neq 0$, $C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = 0$, в результате взаимодействий (5)–(6), произойдет конденсация следующих вторичных ПП: $\xi_1 \neq 0$, $\theta_2 \neq 0$ и $\eta_1 \neq 0$, а также различных компонент тензора спонтанной деформации. Рассмотрим деформации кристаллической ячейки. Из-за взаимодействия (3), как и при ФП в C_{60} , появляются отличные от нуля компоненты $e_1 = e_2 = e_3 \neq 0$, которые не изменяют кубическую симметрию кристаллической решетки. Далее, из выражения (4) видно, что возникают дополнительные деформации вида $e_1 = e_2 = -2e_3 \neq 0$ и $e_6 \neq 0$. Первые из них понижают симметрию кристаллической решетки до тетрагональной, а сдвиговая деформация $e_6 \neq 0$ окончательно устанавливает орторомбическую симметрию кристаллической решетки, как это и должно быть при конденсации первичного ПП, приводящего к ФП $Fm\bar{3}m(O_h^5) \rightarrow Pnmm(D_{2h}^{12})$. Заметим, что именно сдвиговая компонента $e_6 \neq 0$ приводит к сильным деформациям элементарной

ячейки типа сжатия в направлениях $[110]$ или $[-110]$ (для волнового вектора (001)) и, соответственно, к наиболее коротким расстояниям между ближайшими молекулами C_{60} в одном из этих кристаллических направлений.

Таким образом, полученное представление для свободной энергии (8) описывает экспериментальные данные [1], а именно, симметрию низкотемпературной фазы и деформацию кристаллической ячейки.

Далее рассмотрим изменения в подсистеме атомов щелочного металла, связанные с ФП. В настоящее время экспериментальные данные относительно поведения подсистемы атомов металла при ФП отсутствуют. Поэтому все заключения относительно структурных изменений при ФП являются модельными предсказаниями, которые можно проверить с помощью дифракционных экспериментов.

Экспериментальные данные [1] показывают, что атом металла находится в октаэдрическом окружении молекул C_{60} (см. рисунок *a*). Согласно [2], в фазе $Fm\bar{3}m$ для октаэдрического окружения возможны следующие позиции: центральная позиция $1b$ с координатой (111) и локальной симметрией O_h ; шестикратная позиция $6e$ с характерной координатой $(00z)$ и симметрией C_{4v} ; а также позиции $8f$, (xxx) , C_{3v} ; $12i$, $(x\bar{x}l)$, C_{2v} ; $24j$, $(xy0)$, C_s и $24k$, (xxz) , C_s .



Возможные типы позиций для атома металла (малые кружки) в октаэдрическом окружении молекул C_{60} (большие кружки): *a* – центральная позиция $1b$; *b*, *c* и *d* – позиции $6e$, $8f$ и $12i$, соответственно

В случае позиции $1b$ (рисунок) атом металла может только колебаться относительно своего единственного равновесного положения. Подобные смещения с волновым вектором $k=0$ преобразуются по трехмерному НП F_{1u} и, следовательно, не описываются вторичными ПП симметрии E_g или F_{2g} . Смещения с волновым вектором (001) преобразуются по НП τ_4 и τ_{10} и также не связаны с ПП $\xi_1 \neq 0$, который имеет симметрию τ_9 . Таким образом, при ФП не происходит никаких изменений с атомом металла, занимающим единственное положение в центре октаэдра.

Если атом металла занимает нецентральное положение, то при ФП происходит частичное упорядочение по указанным на рисунках *b*, *c* и *d* позициям. Для позиции $6e$ единственный вторичный ПП $\theta_2 \neq 0$ симметрии E_g описывает частичное упорядочение атомов металла либо в горизонтальной плоскости (темные кружки), либо по двум положениям выше и ниже плоскости (светлые

кружки). Для позиций 8f и 12i имеем, соответственно, $\eta_1 \neq 0$, $\xi_1 \neq 0$ и $\theta_2 \neq 0$, $\eta_1 \neq 0$, $\xi_1 \neq 0$. Занятые положения показаны темными кружками. Менее симметричные позиции 24j и 24k происходят из позиций 12i и 8f. Упорядочение атомов металла для этих позиций описывается тремя вторичными ПП и в данной работе не приведено.

Можно предположить, что при дальнейшем понижении температуры произойдет полное упорядочение атомов металла и такой ФП приведет к дальнейшему понижению симметрии кристалла, причем ПП полностью определяется типом позиций. Для примера, один из вариантов полного упорядочения атомов металла для позиции 8f с волновым вектором $k=0$ приводит к ПП C_{2v}^7 .

Отметим здесь, что в кристалле C_{60} при понижении температуры наблюдается ФП в стеклоподобную фазу. Поэтому рассмотренная выше ситуация полного упорядочения атомов металла возможна в случае, когда температура ФП в стеклоподобную фазу ниже температуры ФП типа упорядочения.

В заключение отметим, что разложение свободной энергии (8), полученное на основе симметричного анализа, описывает ФП в орторомбическую фазу в фуллеридах AC_{60} . В этом разложении основной ПП, связанный с ориентационными степенями свободы молекул C_{60} и вторичные ПП, связанные с различными степенями свободы атомов металла А, взаимодействуют с деформациями решетки. Полученное представление для свободной энергии описывает имеющиеся экспериментальные наблюдения спонтанных деформаций решетки при ФП и позволяет сделать предсказания о возможных изменениях позиций атомов металла. Заметим, что линейное взаимодействие между первичным ПП C_i и вторичным ПП ξ_i имеет место для позиций 8f, 12i, 24j и 24k. Такое взаимодействие всегда повышает температуру ФП [7]:

$$T_c(AC_{60}) = T_c(C_{60}) + \beta_3^2/4\alpha\delta_3; \quad (9)$$

здесь $\alpha > 0$ (см.(2)), а все $\delta_i > 0$, что следует из требования устойчивости кристалла относительно малых изменений вторичных ПП, см. (7). Таким образом, представленная теория позволяет объяснить повышение температуры ФП в фуллеридах по сравнению с температурой ФП в кристалле C_{60} .

Для экспериментального определения позиций атомов металла в AC_{60} мы планируем проведение дифракционных измерений с рентгеновскими лучами или нейтронами типа измерений, представленных в работе [1], с учетом проведенного в данной работе симметричного анализа.

-
1. P.W.Stephens, G.Bortel, G.Faigel et al., Nature **370**, 636 (1994).
 2. О.В.Ковалев *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986.
 3. К.Н.Мичел, Z. Phys. **B88**, 71 (1992).
 4. K.Rapcewicz and J.Przystawa, Phys. Rev. **B49**, 13193 (1994).
 5. D.Lamoen and К.Н.Мичел, Phys. Rev. **B48**, 807 (1993).
 6. Дж.Най, *Физические свойства кристаллов*, М.: Мир, 1967.
 7. Ю.А.Изюмов, В.Н.Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, М.: Наука, 1984.