

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОПОДОБНОЙ ФАЗЫ  
ФУЛЛЕРИДА АС<sub>60</sub>**

В.Л.Аксенов<sup>1)</sup>, Ю.А.Осипьян\*, В.С.Шахматов

Объединенный институт ядерных исследований  
141980 Дубна, Россия

\*Институт физики твердого тела РАН  
142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 22 мая 1996 г.

Предложен новый подход для описания деформации молекулы С<sub>60</sub> в полимерноподобной фазе фуллеридов АС<sub>60</sub> (А = К, Rb). Введен дискретный базис ориентационных состояний молекулы и на основе феноменологической теории описано ориентационное упорядочение. Проведен симметрийный анализ молекулярных колебаний в фазе Fm3m. Показано, что при фазовом переходе возможны небольшие повороты С<sub>60</sub>.

**PACS:** 61.50Em, 64.70Kb

В предыдущей нашей работе [1] с помощью теоретико-групповых методов были исследованы возможные структурные изменения в подсистеме атомов щелочного металла фуллеридов АС<sub>60</sub> (А = К, Rb), обусловленные фазовым переходом (ФП) в полимерноподобную фазу. Основной или первичный параметр порядка (ПП) связывался с ориентационными степенями свободы молекулы С<sub>60</sub>, а вторичные ПП описывали изменения в подсистеме атомов металла. Отметим, что все взаимодействия между первичным и вторичными ПП определяются только симметрией системы, причем вторичные ПП могут относиться к разным подсистемам и иметь различный физический смысл.

В работе [1] структурные изменения в подсистеме молекул С<sub>60</sub>, связанные с ФП, не были исследованы. Здесь мы рассмотрим структурные изменения в подсистеме С<sub>60</sub> на основе полученного разложения свободной энергии, которое, за исключением деформаций кристаллической решетки, имеет вид [1]

$$F = F_c + F_{c\theta, c\eta, c\xi} + F_{\theta, \eta, \xi}, \quad (1)$$

где первичный ПП {C<sub>i</sub>}, i=1,...,6, и вторичный ПП {ξ<sub>i</sub>}, i=1,...,6 имеют симметрию τ<sub>3</sub> и связаны со звездой волнового вектора {k<sub>10</sub>=(001)}, а вторичные ПП {θ<sub>i</sub>}, i=1,2, и {η<sub>i</sub>}, i=1,2,3, имеют волновой вектор k=0 и симметрию E<sub>g</sub> и F<sub>2g</sub>, соответственно.

Исследуем упорядочение поворотных осей молекулы С<sub>60</sub> при ФП. Для описания ориентационного упорядочения С<sub>60</sub> обычно используется базис симметризованных сферических функций, которые преобразуются по неприводимым представлениям икосаэдрической и кубической точечных групп (см., например, [2]). Имеется также альтернативный подход, связанный с введением дискретных ориентационных состояний молекулы С<sub>60</sub>. В работе [3] для описания ориентационной анизотропии молекул кристалла С<sub>60</sub> в фазе Fm3m был введен дискретный ориентационный базис, состоящий из восьми ориентационных состояний. Было обнаружено, что если добавить к восьми дискретным состояниям еще одно состояние с равновероятным распределением ориентации

<sup>1)</sup>e-mail:aksenov@nf.jinr.dubna.su

молекулы  $C_{60}$  в пространстве, можно с той же статистической точностью, что и при использовании симметризованных сферических функций, описать структурные экспериментальные данные. Причем вклад дискретных состояний в дифракционные спектры кристалла  $C_{60}$  составляет  $\sim 60\%$ , а вклад состояния с равновероятной ориентацией  $\sim 40\%$  [3].

Дискретный ориентационный базис был использован в работе [4] для феноменологического описания ФП в кристалле  $C_{60}$ .

Для кристаллов  $AC_{60}$  в настоящее время отсутствуют дифракционные исследования ориентационной анизотропии в фазе  $Fm\bar{3}m$ , тем не менее можно предположить, что вращение молекул в фуллеродах  $AC_{60}$  еще более затруднено из-за сильных взаимодействий в кристалле, которые обусловлены дополнительными кулоновскими взаимодействиями между ионами металла и заряженными молекулами  $C_{60}^-$ . (Дополнительные кулоновские взаимодействия должны приводить к уменьшению параметра решетки. Действительно, для чистого кристалла  $C_{60}$  при  $T \sim 300$  К параметр решетки равен  $14.16 \text{ \AA}$  [5], а для для кристалла  $KC_{60}$  при  $T \sim 470$  К –  $14.07 \text{ \AA}$  [6]). Существенным представляется также тот факт, что в фуллеродах ФП в полимерноподобную фазу приводит к сильной деформации молекулы  $C_{60}$ . Подобную деформацию трудно описать с помощью симметризованных сферических функций, так как в данном методе структура молекулы рассматривается в континуальном приближении. В то же время и дискретный базис в виде [3, 4] не позволяет сделать этого.

Учитывая вышесказанное, мы предлагаем в данной работе новый подход для описания как структуры, так и динамики решетки фуллеридов. Предлагаемый метод основан на введении дискретного ориентационного базиса, но в отличие от работ [3, 4] позволяет учесть внутренние колебания самой молекулы  $C_{60}$ .

Рассмотрим реально наблюдаемое ориентационное состояние молекулы  $C_{60}$  в полимерноподобной фазе, не учитывая пока сильную деформацию молекулы. Как видно из рис.1, ориентация молекулы такова, что ее ось симметрии второго порядка направлена вдоль кристаллического направления типа  $[110]$  высокосимметричной фазы  $Fm\bar{3}m$ . Именно вдоль этого кристаллического направления образуется полимерноподобная связь с периодом решетки  $a \sim 9 \text{ \AA}$ . Два других параметра решетки низкосимметричной фазы  $Pn\bar{3}m$  равны:  $b \sim 10 \text{ \AA}$  и  $c \sim 14 \text{ \AA}$  [7].

Как и в [3, 4], размножим это ориентационное состояние операторами из группы  $Fm\bar{3}m$ . В общем случае произвольного угла поворота  $\phi$  относительно оси второго порядка (см. рис.1б) получаем 12-мерное пространство базисных функций.

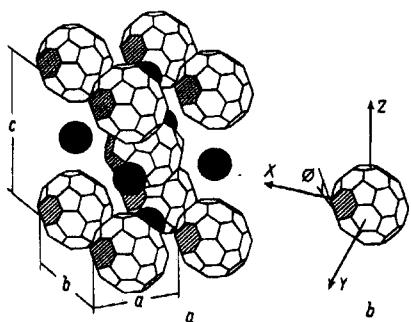


Рис.1. а) Элементарная ячейка полимерноподобной фазы  $Pn\bar{3}m$  фуллеридов  $AC_{60}$  ( $A = K, Rb$ ). Темные кружки – атомы металла. Наиболее деформированные шестигранники в молекуле  $C_{60}$  выделены штриховкой. б) Ориентация молекулы  $C_{60}$  относительно осей координат фазы  $Fm\bar{3}m$ .

Разложение 12-мерного пространства по неприводимым представлениям группы волнового вектора  $\mathbf{k} = 0$  имеет вид

$$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{2g}, \quad (2)$$

а для волнового вектора  $\mathbf{k}_{10} = (001)$

$$2\tau_1 \oplus \tau_3 \oplus \tau_5 \oplus 2\tau_7 \oplus 3\tau_9. \quad (3)$$

Из (2) и (3) видно, что неприводимые представления  $E_g$ ,  $F_{2g}$  группы волнового вектора  $\mathbf{k} = 0$  и  $\tau_9$  для  $\mathbf{k}_{10} = (001)$  входят в разложения, следовательно, при конденсации первичного ПП  $C_1 \neq 0$ ,  $C_2 = 0$  (симметрия  $\tau_9$ ) происходит также конденсация следующих вторичных ПП:  $\theta_1 = 0$ ,  $\theta_2 \neq 0$  (симметрия  $E_g$ ) и  $\eta_1 \neq 0$ ,  $\eta_2 = \eta_3 = 0$  ( $F_{2g}$ ) [1]. Конденсация вторичного ПП  $\theta_2 \neq 0$  приводит к уменьшению числа ориентационных состояний в три раза, а ПП  $\eta_1 \neq 0$  – еще в два раза. Эти ПП имеют волновой вектор  $\mathbf{k} = 0$ , поэтому во всех кристаллических ячейках остаются только два ориентационных состояния, а именно, состояния с углом поворота  $\phi$  и  $-\phi$ . Конденсация первичного ПП  $C_1 \neq 0$  оставляет одно состояние  $\phi$  или  $-\phi$ , в зависимости от фазового множителя  $\exp(-ik_{10}R_i)$ , где  $R_i$  – вектор трансляции решетки фазы  $Fm\bar{3}m$ . Следовательно, происходит удвоение объема примитивной ячейки, причем кристаллическая ячейка полимерногоподобной фазы содержит две молекулы  $C_{60}$ , одна из которых находится в ориентационном состоянии  $\phi$ , а другая – в состоянии  $-\phi$  (см. рис.1).

Знание ориентационного базиса позволяет вычислить распределение атомной плотности молекулы, наш расчет для фуллеридов показан на рис. 2a. На рис. 2b приведено аналогичное распределение для чистого кристалла  $C_{60}$  [2]. Таким образом, различные типы конденсации ПП в фуллеридах  $AC_{60}$  ( $A = K, Rb$ ) и в чистом кристалле  $C_{60}$  приводят к различным распределениям атомной плотности молекулы  $C_{60}$  в высокосимметричной фазе  $Fm\bar{3}m$ , что может быть проверено в дифракционных экспериментах.

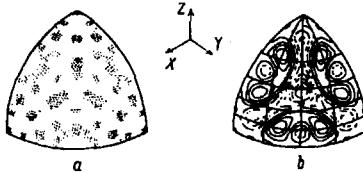


Рис.2

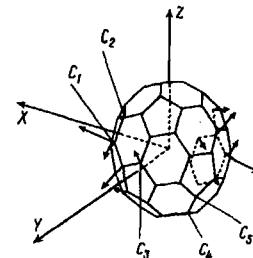


Рис.3

Рис.2. Фрагмент распределения атомной плотности молекулы  $C_{60}$  в фазе  $Fm\bar{3}m$ . a) Распределение для фуллеридов  $AC_{60}$  ( $A=K, Rb$ ). Точками показаны области повышенной плотности, границы областей соответствуют  $\sim 30\%$  от максимального изменения. b) Распределение для чистого кристалла  $C_{60}$  [2]. Непрерывными линиями показаны области повышенной атомной плотности, а прерывистыми линиями – области пониженной плотности

Рис.3. Смещения атомов углерода в молекуле  $C_{60}$ . Направления смещения атомов показаны стрелками. Смещение атома  $C_2$  того же порядка, что и  $C_3$ , а его небольшая величина на рисунке обусловлена выбором ориентации молекулы  $C_{60}$

Далее рассмотрим деформацию самой молекулы  $C_{60}$  при ФП в полимерногоподобную фазу. В случае 12-мерного ориентационного базиса для молекулы,

состоящей из 60 атомов, каждый из которых обладает тремя степенями свободы, получаем  $12 \times 60 \times 3 = 2160$  фононных функций.

Пространство фононных базисных функций с волновым вектором  $\mathbf{k}_{10} = (001)$  раскладывается следующим образом:

$$136\tau_1 \oplus 134\tau_2 \oplus 134\tau_3 \oplus 136\tau_4 \oplus 134\tau_5 \oplus 136\tau_6 \oplus 136\tau_7 \oplus 134\tau_8 \oplus 270\tau_9 \oplus 270\tau_{10}, \quad (4)$$

а с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ :

$$\begin{aligned} & 46A_{1g} \oplus 44A_{1u} \oplus 44A_{2g} \oplus 46A_{2u} \oplus 90E_g \oplus \\ & 90E_u \oplus 134F_{1g} \oplus 136F_{1u} \oplus 136F_{2g} \oplus 134F_{2u}. \end{aligned} \quad (5)$$

Разложение (5) имеет самый общий вид. В различных экспериментах могут проявляться либо все ориентационные состояния, либо одно состояние. Как показывают экспериментальные исследования фуллерита  $C_{60}$  [2], при анализе дифракционных данных необходимо учитывать все ориентационные состояния. С другой стороны, экспериментальные данные по рассеянию света [8] анализировались на основе одного ориентационного состояния молекулы, которая в различных фазах занимает положения с разной локальной симметрией. Анализ молекулярных колебаний для локальной икосаэдрической симметрии  $Y_h$  (газовая или жидккая фаза) проведен, например, в работах [9,10], а для локальной симметрии  $T_h$  (молекула  $C_{60}$  в некоторых кристаллических фазах) — в [10]. Поэтому выпишем также разложение для одного ориентационного состояния с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ :

$$46A_g \oplus 44A_u \oplus 46B_g \oplus 44B_u. \quad (6)$$

Разложение в (6) сделано по неприводимым представлениям локальной группы симметрии  $C_{2h}$ . Отметим, что для 8-мерного базиса локальная симметрия должна быть  $S_6$ .

Таким образом, предложенный в работе подход позволяет объяснить наблюдаемую в экспериментах по рассеянию света [8,10] более низкую (чем кубическая) симметрию молекулы  $C_{60}$  в фазе  $Fm\bar{3}m$ .

Смещения атомов углерода в молекуле  $C_{60}$ , обусловленные ФП, могут описываться тремя ПП:  $\theta'_2 \neq 0$ ,  $\eta'_1 \neq 0$  и  $\xi'_1 \neq 0$ , так как неприводимые представления  $E_g$ ,  $F_{2g}$  и  $\tau_9$  входят в разложения (4) и (5). В соответствии с принятым методом построения, 2160 базисных функций описывают любые деформации, в том числе и небольшие повороты и трансляции молекулы  $C_{60}$  как целого в любом ориентационном состоянии. ПП  $\theta'_2 \neq 0$  и  $\eta'_1 \neq 0$  имеют волновой вектор  $\mathbf{k} = 0$ , следовательно, они приводят к одинаковым смещениям атомов углерода во всех молекулах. С другой стороны, ПП  $\xi'_1 \neq 0$  описывает такие смещения атомов углерода в двух разных молекулах, находящихся в одном и том же ориентационном состоянии, которые меняют направление смещения на противоположное в соответствии с фазовым множителем  $\exp(-i\mathbf{k}_{10}\mathbf{R}_l)$ . Так как в примитивной ячейке полимерноподобной фазы содержатся две молекулы  $C_{60}$ , которые находятся в двух разных ориентационных состояниях  $\phi$  и  $-\phi$ , все деформации этих двух молекул должны описываться ПП с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ , то есть  $\theta'_2 \neq 0$  и  $\eta'_1 \neq 0$ .

Деформационные смещения атомов углерода в молекуле полимерноподобной фазы показаны на рис. 3 стрелками. Они построены на основе экспериментальных данных [7]. Длина стрелок увеличена в пять раз по сравнению с реальными величинами, нормированными на размер молекулы  $C_{60}$ .

Проведенный симметрийный анализ позволяет записать ненормированные базисные функции для смещений атомов углерода в молекуле, находящейся в ориентационном состоянии  $\phi$ :

$$u_x(i) + u_y(i) + u_x(i_1) + u_y(i_1) - u_x(i_2) - u_y(i_2) - u_x(i_3) - u_y(i_3), \quad (7)$$

$$u_x(i) - u_y(i) - u_x(i_1) + u_y(i_1) + u_x(i_2) - u_y(i_2) - u_x(i_3) + u_y(i_3), \quad (8)$$

$$u_z(i) - u_z(i_1) + u_z(i_2) - u_z(i_3). \quad (9)$$

Здесь индекс  $i = 1, \dots, 16$  нумерует неэквивалентные углеродные атомы молекулы в полимернодобной фазе (см. [7]), за исключением атомов с номерами 4 и 5 (рис. 3), для которых базисные функции имеют вид

$$u_x(j) - u_y(j) - u_x(j_1) + u_y(j_1), \quad (10)$$

$$u_z(j) - u_z(j_1). \quad (11)$$

В выражениях (7)–(11) единичное смещение  $i$ -атома в направлении  $\alpha$  обозначено  $u_\alpha(i)$ . Атом с номером  $i_1$  связан с атомом  $i$  осью симметрии второго порядка, а  $j_1$ ,  $i_2$  и  $i_3$  определяются, соответственно, из  $j$ ,  $i_1$  и  $i$  с помощью инверсии.

Из (7) следует, что молекула вытягивается вдоль направления [110], причем длина связи пары атомов углерода в  $C_{60}$ , которые образуют полимерную связь, увеличивается (базисная функция (9)). Это находится в полном согласии с экспериментальными данными [7] (см. рис.3). Кроме того, из (8) следует, что молекула  $C_{60}$  испытывает небольшой поворот вокруг оси второго порядка (кристаллическое направление [110]). Этот поворот (либрация) молекулы описывается ПП  $\xi'_1 \neq 0$ . Таким образом, ориентационные состояния двух молекул  $C_{60}$  в примитивной ячейке полимернодобной фазы характеризуются углами  $\phi + \psi$  и  $-(\phi + \psi)$ , где  $\psi$  – либрационный угол.

В работе [1] было предсказано возможное смещение атома металла из центральной позиции 1b. Данный эффект, по-видимому, лучше наблюдать на  $KC_{60}$ , чем на  $RbC_{60}$ , из-за меньшего ионного радиуса калия (хотя сечение когерентного рассеяния нейтрона на калии меньше, чем на рубидии). На рис. 4 показан рассчитанный нейтронный дифракционный спектр от поликристалла  $KC_{60}$  в фазе  $Pn\bar{m}$ . Для качественной оценки различных вкладов в дифракционный спектр предложена модифицированная штрих-диаграмма, которая показывает изменение интенсивностей соответствующих брэгговских пиков (в процентах). Так на рис. 4c приведены изменения брэгговских пиков при повороте молекулы  $C_{60}$  на  $3^\circ$  вокруг оси второго порядка. Среднее изменение по пикам, интенсивность которых не ниже 3% от интенсивности максимального пика, составляет 50%. Таким образом, либрации молекулы  $C_{60}$  легко проявляются в нейтронных дифракционных спектрах. С другой стороны, смещение атома калия на  $0.2 \text{ \AA}$  из позиции 1b в позицию 8f (рис. 4d) очень слабо проявляется в спектрах (среднее изменение составляет 0.7%). Поэтому для исследования данного эффекта необходимо набирать хорошую статистику. Так как смещение атома металла и поворот молекулы связаны друг с другом, можно предположить, что смещение атома металла можно обнаружить по повороту молекулы  $C_{60}$ .

Таким образом, полное разложение свободной энергии, описывающее ориентационное упорядочение, поворот и деформацию молекулы  $C_{60}$ , является

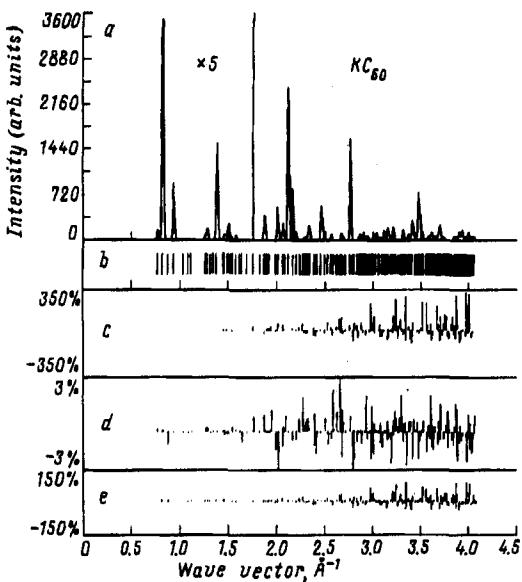


Рис.4. a) Нейтронный дифракционный спектр от поликристалла  $KC_{60}$  в фазе  $Pnnm$ . Атом калия занимает центральную позицию  $1b$ . б) Положения брэгговских пиков в фазе  $Pnnm$ . в) Модифицированная штрих-диаграмма, показывающая изменения брэгговских пиков (в процентах) при повороте молекулы  $C_{60}$  на  $3^\circ$  вокруг оси второго порядка. д) Изменения в спектре при смещении атома калия на  $0.2\text{\AA}$  из позиции  $1b$  в позицию  $8f$ . е). То же, что для д), но с одновременным поворотом молекулы  $C_{60}$  на угол  $1.5^\circ$

общением (1) и имеет вид

$$F_1 = F + F_{c\theta', c\eta', c\xi'} + F_{\theta', \eta', \xi'}. \quad (12)$$

Введенный дискретный базис ориентационных состояний позволяет описать упорядочение осей поворота молекулы при ФП в полимерноподобную fazu. Проведенный симметрийный анализ указывает на возможность небольших поворотов (либраций) молекулы  $C_{60}$  как целого при ФП.

Процесс полимеризации обусловлен смещениями атомов углерода в молекуле  $C_{60}$ , которые описываются вторичными ПП с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ . Следовательно, эти смещения не могут быть мягкой модой ФП, а сам процесс полимеризации является вторичным, наведенным явлением.

Предложенный метод позволяет проводить симметрийный анализ колебаний атомов молекулы  $C_{60}$  в кристаллических фазах, в которых молекулы испытывают вращение.

1. В.Л.Аксенов, Ю.А.Осипьян, В.С.Шахматов, Письма в ЖЭТФ **62**, 428 (1995); Preprint JINR, E17-95-426, Dubna, 1995.
2. J.D.Axe, S.C.Moss, and D.A.Neumann, in: *Solid State Physics*, Vol.48, Eds. H.Ehrenreich and F.Spaepen, Academic, Boston, 1994, p.149.
3. H.-B.Bürgi, R.Restori, and D.Schwarzenbach, *Acta Cryst. B* (to be published).
4. K.Rapcewicz and J.Przystawa, *Phys. Rev. B* **49**, 13193 (1994).
5. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.J.S.Dennis et al., *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
6. Q.Zhu, O.Zhou, N.Bykovets et al., *Phys. Rev. B* **47**, 13948 (1993).
7. P.W.Stephens, G.Bortel, G.Faigel et al., *Nature* **370**, 636 (1994).
8. H.Kuzmany, M.Matus, B.Burger et al., *Adv. Mater.* **6**, 731 (1994).
9. В.М.Локтев, ФНТ, **18**, 217 (1992).
10. G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, and P.C.Eklund, *Phys. Rev.*, **45**, 6923 (1992).