ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, No 1 (1996) с. 94–100

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 94–100

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ҐРАТКИ КРИСТАЛА ФУЛЕРЕНУ C_{60}

Ю. І. Прилуцький, В. О. Андреєв, Г. Г. Шаповалов
Київський університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
Україна, 252017, Київ, вул. Володимирська, 64
(Отримано 19 квітня 1996)

З використанням методу атом–атомних потенціалів розрахований коливний спектр кристала C_{60} в області зовнішніх фононних мод у центрі зони Бріллюена. Припускали, що потенціал міжмолекулярної взаємодії містить два внески: потенціал Леннарда–Джонса (12–6) і потенціал електростатичних взаємодій зарядів, розташованих на одинарних та подвійних зв'язках. За теорією збурень визначені швидкості звуку в кристалі C_{60}, обчислені його константи та модулі пружності. Отримані результати добре описують наявні експериментальні дані.

Ключові слова: фулерен, динаміка ґратки, атом–атомні потенціали, теорія збурень.

PACS number(s): 61.46.+W; 61.50.Em; 62.20.Dc; 63.20.Dj

I. ВСТУП

Високий темп дослідження фулеренів та їхніх конденсованих систем — фулеридів — зумовлений широкими перспективами їх практичного використання у техніці [1, 2]. Відкриття спочатку провідності й одразу високотемпературної надпровідності твердого фулериду C_{60}, легованого лужними металами [3], дали початок інтенсивному вивченню різних фізичних властивостей багатоатомних кластерів вуглецю. Оскільки міжмолекулярні коливання можуть відігравати важливу роль у механізмі надпровідності фулеридів [4], виникає інтерес більш детально дослідити коливний спектр кристала C_{60}. Він також потрібний для побудови міжмолекулярних потенціалів, які визначають молекулярну динаміку та термодинамічні властивості твердого фулериду C_{60} [5–13]. Крім того, зовнішні коливання відіграють важливу роль під час дослідження динаміки триплетно збуджених станів в органічних молекулярних кристалах [14, 15].

Ми, вибравши потенціал міжмолекулярної взаємодії та його параметри, методом атом–атомних потенціалів [16] розрахували коливний спектр низькотемпературної кристалічної фази фулерену C_{60} в області зовнішніх фононних мод у центрі зони Бріллюена. За теорією збурень отримано характеристичне рівняння для визначення швидкостей звуку у кристалі C_{60}. Обчислено його константи та модулі пружності. Зроблено порівняння отриманих результатів з наявними експериментальними даними [17, 18].

II. ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВНОГО СПЕКТРА КРИСТАЛА ФУЛЕРЕНУ C_{60}

Основою кристалічної структури твердого фулериду C_{60} є молекула C_{60} [19]. Всі 60 атомів вуглецю розташовані в молекулі на поверхні сфери діаметром близько 7 Å, утворюючи 12 п'яти- та 20 шестикутників. Експериментальні дослідження з нейтронного розсіяння [20] засвідчили, що при температурі $T = 4$ K 60 одинарних (C–C) зв'язків мають довжину 1.46 Å і утворюють 12 п'ятикутників, а 30 інших, подвійних (C=C), мають довжину 1.381 Å і є спільними для сусідніх шестикутників.

Твердий фулерид C_{60} належить до класу молекулярних кристалів. При кімнатній температурі кристал C_{60} має гранецентровану кубічну ґратку, і молекули вільно обертаються у ній. Зі зниженням температури ($T_c \leq 250$ K) збільшується анізотропна міжмолекулярна взаємодія, і молекулярні реорієнтації зникають [21]. Відбувається структурний фазовий перехід від гранецентрованої до простої кубічної ґратки [22]: при $T = 4.2$–5.0 K параметр ґратки — a = 14.04 Å, кількість молекул в елементарній комірці — $Z = 4$, просторова група симетрії — Pa3, позиційна симетрія молекул у кристалі $\bar{3}$.

У гармонійному наближенні частоти та власні вектори коливань кристала визначають з рівняння [16]

$$\omega^2 e_{\mu s} = \sum_{\mu' s'} D_{\mu s \mu' s'} e_{\mu' s'}, \tag{2.1}$$

де $e_{\mu s}$ — s-та компонента вектора зміщення μ-ї молекули; $D_{\mu s \mu' s'}$ — симетрична динамічна матриця кристала фулерену C_{60} вимірності 24×24, яка описує пружні взаємодії під час трансляційних та лібраційних рухів молекул, а також їхній зв'язок:

$$D_{\mu s \mu' s'} = \frac{1}{\sqrt{M^s M^{s'}}} \sum_b \lambda^b_{\mu s \mu' s'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_b}. \tag{2.2}$$

Під величиною M^s ми розуміємо масу молекули фулерену C_{60} ($M = 720$ а. од. м.), якщо індекс s відповідає трансляціям, та моменти інерції цієї молекули ($I_x = I_y = 6.2 \times 10^3$ Å^2 а. од. м.; $I_z = 5.9 \times 10^3$ Å^2 а. од. м., $Z||C_2$), якщо s описує лібрації; індекс b нумерує комірки кристала C_{60}:

$$\lambda^b_{\mu s\mu' s'} = \left(\frac{\partial^2 V_{\mu\mu'}}{\partial e_{\mu s}\partial e_{\mu' s'}}\right)_0, \tag{2.3}$$

де $V_{\mu\mu'}$ — енергія ґратки (потенціальна енергія взаємодії молекул). Значення силових сталих $\lambda^b_{\mu s\mu' s'}$ обчислюють у рівноважній точці за формулами [23].

У рамках методу атом–атомних потенціалів [16] енергія взаємодії між молекулами визначається як сума парних взаємодій атомів i та j, які належать різним молекулам μ та μ':

$$V = \frac{1}{2}\sum_{\mu\mu'} V_{\mu\mu'}(|\mathbf{r}_{\mu i} - \mathbf{r}_{\mu' j}|). \tag{2.4}$$

Щодо вибору функції $V_{\mu\mu'}$ зазначимо таке. Спроба використати міжмолекулярний потенціал Леннарда–Джонса (12–6), відомий для графіту, засвідчила, що він незадовільно описує молекулярну динаміку кристала C_{60} [5]. Для усунення розбіжностей потенціал Леннарда–Джонса доповнювали потенціалом електростатичних взаємодій зарядів, які були на атомах вуглецю та на зв'язках C=C. У праці [11] для поліпшення моделі було запропоновано розглядати кулонівський потенціал з урахуванням функції помилок. Автори [10], крім потенціалу Леннарда–Джонса, брали до уваги нецентральну короткодіючу взаємодію, зумовлену перекриттям молекулярних орбіталей сусідніх молекул у кристалі. Під час розв'язування динамічної задачі для кристала C_{60} використовували також атом–атомний потенціал Букінгема (6–exp) [12, 13].

У пропонованій праці функція $V_{\mu\mu'}$ містить два внески: атом–атомний потенціал Леннарда–Джонса та потенціал електростатичних взаємодій зарядів, розміщених на зв'язках (ця модель враховує нерівноцінність зв'язків C–C та C=C) [7]

$$V_{\mu\mu'} = 4\varepsilon\sum_{i,j=1}^{60}\left[\left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_{\mu i} - \mathbf{r}_{\mu' j}|}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\mathbf{r}_{\mu i} - \mathbf{r}_{\mu' j}|}\right)^{6}\right] + \sum_{m,n=1}^{90}\frac{q_m q_n}{|\mathbf{r}_{\mu m} - \mathbf{r}_{\mu' n}|}, \tag{2.5}$$

де $\mathbf{r}_{\mu m}$ та $\mathbf{r}_{\mu i}$ — відповідно координати i-го атома вуглецю та центра m-го зв'язку в молекулі μ; q_m — ефективний заряд m-го зв'язку, причому $q_m = q$ — для зв'язку C–C і $q_m = -2q$ — для зв'язку C=C.

Значення параметрів ε, σ і q підбирали таким чином, щоб розраховані частоти міжмолекулярних коливань кристала фулерену C_{60} якнайліпше описували експеримент [18]. Шляхом моделювання потенціалу (2.5) для них отримали такі числові значення: $\varepsilon = 0.059$ meV, $\sigma = 3.47$ Å і $q = 0.03\, e$ (e — елементарний заряд). Розрахунки виконували у наближенні жорстких молекул за умови збереження симетрії кристала. У цьому випадку враховували лише 12 найближчих сусідів кожної молекули, які були всередині сфери радіусом $a/\sqrt{2}$. Більш далекосяжні електростатичні взаємодії дають внесок у розраховані значення з точністю до 10^{-3}–10^{-4}.

Для значення хвильового вектора $\mathbf{k}$=0 динамічну задачу (2.1) можна розв'язати окремо для трансляційних та лібраційних рухів молекул у кристалі (див. Додаток). Теоретико–груповий аналіз динамічної задачі для кристала C_{60} [9] засвідчив, що для чисто лібраційних коливань ґратки твердого фулериду C_{60} симетрична динамічна матриця розмірності 12×12 містить лише вісім незалежних компонент:

$$\begin{aligned} &d_1 = D_{1x1x}, \quad d_2 = D_{1x1y}, \quad d_3 = D_{1x2x},\\ &d_4 = D_{1x2y}, \quad d_5 = D_{1x2z}, \quad d_6 = D_{1x3x},\\ &d_7 = D_{1x3z}, \quad d_8 = D_{1x4x}. \end{aligned} \tag{2.6}$$

Для чисто трансляційних коливань ґратки кристала фулерену C_{60} симетрична динамічна матриця розмірності 12×12 містить лише п'ять незалежних компонент (це спрощення буває, якщо наявна трикратно вироджена акустична мода) [9]:

$$d_1 + d_3 + d_6 + d_8 = 0, \quad d_7 = -d_2, \quad d_5 = d_4. \tag{2.7}$$

За допомогою методу позиційної симетрії [24] було показано, що двадцять чотири коливні моди кристала фулерену C_{60} поділяються на п'ять лібраційних та чотири трансляційні нормальні моди (одна мода F_u є трикратно виродженою акустичною модою):

$$\Gamma^{libr} = A_g + E_g + 3F_g, \quad \Gamma^{tr} = A_u + E_u + 2F_u. \tag{2.8}$$

Для невироджених A_g і A_u мод частоти [9]

$$\begin{aligned} &\omega^2(A_g) = d_1 + 2d_2 + d_3 - 2d_4 - 2d_5 - d_6 - 2d_7 - d_8,\\ &\omega^2(A_u) = 2(d_1 + 2d_2 + d_3 - 2d_4). \end{aligned} \tag{2.9}$$

Для двократно вироджених E_g і E_u мод частоти [9]

$$\begin{aligned} &\omega^2(E_g) = d_1 - d_2 + d_3 + d_4 + d_5 - d_6 + d_7 - d_8,\\ &\omega^2(E_u) = 2(d_1 - d_2 + d_3 + d_4). \end{aligned} \tag{2.10}$$

Для трикратно вироджених F_g і F_u мод частоти визначають з характеристичного рівняння

$$\begin{vmatrix} C_{11}-\omega^2 & C_{12} & C_{13} \\ C_{12} & C_{22}-\omega^2 & C_{23} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33}-\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{2.11}$$

де для g–моди

$$\begin{aligned} &C_{11} = d_1 + d_3 + d_6 + d_8, \quad C_{22} = d_1 - d_3 + d_6 - d_8, \\ &C_{12} = d_2 - d_4 + d_5 + d_7, \quad C_{23} = d_2 + d_4 + d_5 - d_7, \\ &C_{13} = d_2 + d_4 - d_5 + d_7, \quad C_{33} = d_1 - d_3 - d_6 + d_8 \end{aligned} \tag{2.12}$$

і для u–моди

$$\begin{aligned} &C_{11} = C_{12} = C_{13} = 0, \quad C_{22} = 2(d_1 + d_6), \\ &C_{23} = 2(d_2 + d_4), \quad C_{33} = -2(d_3 + d_6). \end{aligned} \tag{2.13}$$

Отримані нами співвідношення (2.12), (2.13) відрізняються від результату [9] завдяки неоднозначному вибору форм нормальних коливань ґратки кристала C_{60}. У нашому випадку вони мають простіший вигляд (див. Додаток).

Зазначимо, що частоти трансляційних мод задовольняють такі умови:

$$\begin{aligned} &\{3[\omega_1^2(F_u) + \omega_2^2(F_u)] + 2\omega^2(E_u) + \omega^2(A_u)\}/12 = d_1, \\ &\{2\omega^2(E_u) + \omega^2(A_u) - 3[\omega_1^2(F_u) + \omega_2^2(F_u)]\}/12 = d_3, \\ &[\omega_1^2(F_u) - \omega_2^2(F_u)]^2 = 4[(d_6 - d_8)^2 + 4(d_2 + d_4)^2], \end{aligned} \tag{2.14}$$

$$\omega^2(E_u) - \omega^2(A_u) = 6(d_4 - d_2). \tag{2.15}$$

Числові розрахунки елементів динамічної матриці для чисто трансляційних коливань засвідчили, що $d_6 \approx d_8$. Тоді з рівнянь (2.7), (2.15)

$$d_6 = -\frac{1}{2}(d_1 + d_3),$$

$$\{3[\omega_2^2(F_u) - \omega_1^2(F_u)] + 2[\omega^2(A_u) - \omega^2(E_u)]\}/24 = d_2, \tag{2.16}$$

$$\{2[\omega^2(E_u) - \omega^2(A_u)] - 3[\omega_1^2(F_u) - \omega_2^2(F_u)]\}/24 = d_4. \tag{2.17}$$

Симетрія коливань	Теорія ($T = 4.2$–5 K)	Експеримент [18] ($T = 10$ K)
A_u	35.0	—
E_u	46.7	—
F_u	42.9	40.8
F_u	51.0	54.8
A_g	18.6	18.5
E_g	18.5	—
F_g	17.1	—
F_g	17.5	—
F_g	22.0	—

Табл. 1. Частоти (ω, см$^{-1}$) міжмолекулярних коливань кристала фулерену C_{60}, розраховані методом атом–атомних потенціалів при $\mathbf{k}$=0, см$^{-1}$.

Аналіз співвідношень (2.14), (2.16) свідчить, що за відомими з експерименту значеннями частот для трансляційних мод кристала фулерену C_{60} можна знайти всі компоненти його динамічної матриці і, відповідно, уточнити значення параметрів міжмолекулярного потенціалу (2.5) ε, σ і q (обернена спектральна задача).

У табл. 1 наведені розраховані за формулами (2.9)–(2.11) міжмолекулярні частоти для кристала C_{60}. Як бачимо, частоти трансляційних мод, з яких $2F_u$ моди активні в ІЧ–поглинанні, лежать вище від частот лібраційних коливань, активних у спектрах КРС. Отримані значення частот дають відхилення до 7% від експериментальних даних [18].

III. ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ ТА МОДУЛІВ ПРУЖНОСТІ ДЛЯ КРИСТАЛА ФУЛЕРЕНУ C_{60}

З класичної теорії пружності відомо, що кубічний кристал характеризується лише трьома незалежними константами пружності [11, 16]: c_{11}, c_{12} і c_{44}. Їх визначають через швидкості звуку в кристалі за формулами [11]

$$c_{11} = \rho v_l^2[100], \quad c_{12} = c_{11} - 2\rho v_{1t}^2[110], \quad c_{44} = \rho v_t^2[100], \tag{3.1}$$

де $\rho = 1.73$ г/см^3 — густина кристала фулерену C_{60}; v_1 і v_t — поздовжня та поперечна швидкості звуку у відповідних кристалографічних напрямках [100] і [110], [100].

За теорією збурень ми отримали рівняння дисперсії акустичних хвиль з урахуванням впливу лібраційних коливань (див. Додаток), яке дає змогу обчислити їхні швидкості за такими формулами:
у напрямку [100]

$$\begin{aligned}
v_{1t}^2 &= \frac{a^2}{8}\left[d_1 + d_6 + \frac{2}{\omega_1^2(F_g)}(d_3' + d_8')^2\right], \\
v_l^2 &= \frac{a^2}{8}\left[d_1 + d_3 + \left(\frac{2}{3\omega^2(Ag)} + \frac{1}{\omega^2(Eg)}\right)(d_6' + d_8')^2 + \frac{2}{\omega_3^2(F_g)}(d_4' + d_7')^2\right], \\
v_{2t}^2 & \frac{a^2}{8}\left[d_1 + d_8 + \frac{2}{\omega_2^2(F_g)}(d_5' - d_4')^2\right];
\end{aligned} \tag{3.2}$$

у напрямках [110] та [111]

$$\begin{vmatrix} v^2 - \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{12} & v^2 - \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{13} & \tau_{23} & v^2 - \tau_{33} \end{vmatrix} = 0, \tag{3.3}$$

де для напрямку [110]

$$\begin{aligned}
\tau_{11} &= \frac{a}{16}\left[d_1 - d_8 + \left(\frac{1}{6\omega^2(A_g)} + \frac{4}{\omega^2(E_g)}\right)(d_5' + d_7')^2 + \frac{2}{\omega_1^2(F_g)}(d_3' + d_8')^2 + \frac{2}{\omega_3^2(F_g)}(d_6' + d_8')^2\right], \\
\tau_{12} &= \frac{a^2}{8}\left[d_2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{3\omega^2(A_g)} + \frac{1}{\omega^2(E_g)}\right)(d_5' + d_7')(d_6' + d_8') + \frac{(d_3' + d_8')(d_7' - d_5')}{\omega_1^2(F_g)} + \frac{(d_6' + d_8')(d_7' + d_4')}{\omega_3^2(F_g)}\right], \\
\tau_{13} &= \frac{a^2}{16}(d_7' + d_5')\left[\frac{d_3' + d_7' + d_8' - d_4'}{3\omega^2(A_g)} - \frac{d_3' + d_8'}{\omega^2(E_g)}\right], \\
\tau_{22} &= \frac{a^2}{16}\left[d_1 - d_6 + \left(\frac{2}{3\omega^2(A_g)} + \frac{1}{\omega^2(E_g)}\right)(d_6' + d_8')^2 + 2\frac{(d_7' - d_5')^2}{\omega_1^2(F_g)} + 2\frac{(d_4' + d_7')^2}{\omega_3^3(F_g)}\right], \\
\tau_{23} &= \frac{a^2}{8}(d_6' + d_8')\left[\frac{d_3' + d_7' + d_8' - d_4'}{3\omega^2(A_g)} - \frac{d_3' + d_8'}{2\omega^2(E_g)}\right], \\
\tau_{33} &= \frac{a^2}{16}\left[d_1 - d_3 + 2\frac{(d_3' + d_7' + d_8' - d_4')^2}{3\omega^2(A_g)} + \frac{(d_3' + d_8')^2}{\omega^2(E_g)} + 2\frac{(d_5' - d_4')^2}{\omega_2^2(F_g)}\right];
\end{aligned} \tag{3.4}$$

для напрямку [111]

$$\tau_{11} = \frac{a^2}{32}\left[3d_1 + d_8 + \frac{2}{3\omega^2(A_g)}(\sqrt{2}(d_3' + d_6') - (\sqrt{2}-1)d_5' + (\sqrt{2}+1)d_7')^2\right.$$

$$\left. + \frac{1}{\omega^2(E_g)}(d_5'(\sqrt{2}+1) - (\sqrt{2}-1)d_7')^2 + 2\frac{(d_3'+d_8')^2}{\omega_1^2(F_g)} + 2\frac{(d_6'+d_8')^2}{\omega_3^2(F_g)}\right],$$

$$\tau_{12} = \frac{a^2}{16}\left[d_2 + \left(\frac{1}{3\omega^2(A_g)}(\sqrt{2}(d_3' + d_6') - (\sqrt{2}-1)d_5' + (\sqrt{2}+1)d_7'\right)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{2\omega^2(E_g)}(d_5'(\sqrt{2}+1) - (\sqrt{2}-1)d_7'))(d_6'+d_8') + \frac{(d_3'+d_8')(d_7'-d_5')}{\omega_1^2(F_g)} + \frac{(d_6'+d_8')(d_4'+d_7')}{\omega_3^2(F_g)}\right],$$

$$\tau_{13} = \frac{a^2}{16}\left[\sqrt{2}d_2 + \frac{1}{3\omega^2(A_g)}(\sqrt{2}(d_3' + d_6') - (\sqrt{2}-1)d_5' + (\sqrt{2}+1)d_7')(d_3' + d_8' + (\sqrt{2}-1)d_4' + (\sqrt{2}+1)d_7')\right. \tag{3.5}$$

$$\left. + \frac{1}{2\omega^2(E_g)}(d_5'(\sqrt{2}+1) - (\sqrt{2}-1)d_7')(\sqrt{2}(d_4'+d_7') - d_3' - d_8') + \frac{\sqrt{2}}{\omega_3^2(F_g)}(d_7'+d_5')(d_6'+d_8')\right],$$

$$\tau_{22} = \frac{a^2}{32}\left[3d_1 + d_6 + \left(\frac{2}{3\omega^2(A_g)} + \frac{1}{\omega^2(E_g)}\right)(d_6'+d_8')^2 + 4\frac{(d_5'-d_4')^2}{\omega_2^2(F_g)} + 2\frac{(d_7'-d_5')^2}{\omega_1^2(F_g)} + 2\frac{(d_4'+d_7')^2}{\omega_3^2(F_g)}\right],$$

$$\tau_{23} = \frac{a^2}{16}\left[\sqrt{2}d_2 + \left(\frac{1}{3\omega^2(A_g)}(d_3' + d_8' + (\sqrt{2}-1)d_4' + (\sqrt{2}+1)d_7') + \frac{1}{2\omega^2(E_g)}(\sqrt{2}(d_4'+d_7') - d_3' - d_8')\right)(d_6'+d_8')\right.$$

$$\left. -\sqrt{2}\frac{(d_5'-d_4')^2}{\omega_2^2(F_g)}\frac{\sqrt{2}}{\omega_3^2(F_g)}(d_4'+d_7')(d_5'+d_7')\right],$$

$$\tau_{33} = \frac{a^2}{32}\left[3d_1 + d_3 + \frac{2}{3\omega^2(A_g)}(d_3' + d_8' + (\sqrt{2}-1)d_4' + (\sqrt{2}+1)d_7')^2\right.$$

$$\left. + \frac{1}{\omega^2(E_g)}(\sqrt{2}(d_4'+d_7') - d_3' - d_8')^2 + 2\frac{(d_5'-d_4')^2}{\omega_2^2(F_g)} + 4\frac{(d_5'+d_7')^2}{\omega_3^2(F_g)}\right].$$

Тут величини d і d' ($d' = \frac{\partial}{\partial k}[D^{tr}(\mathbf{k})]|_{\mathbf{k}\to 0}$) виражені через компоненти динамічної матриці кристала і описують відповідно чисто трансляційний рух молекул та його зв'язок з лібраційним рухом у довгохвильовому наближенні ($\mathbf{k}\to 0$).

Напрямок у кристалі	v_{1t}	v_{2t}	v_l
[100]	2.50	2.50	3.60
[110]	1.98	2.50	3.96
[111]	2.21	2.21	4.16

Табл. 2. Швидкості звуку (в км/с) у кристалі фулерену C_{60}, розраховані методом атом–атомних потенціалів; v_t і v_l — поперечна і поздовжня швидкості звуку у відповідних кристалографічних напрямках.

У табл. 2 наведені значення розрахованих швидкостей акустичних хвиль у кристалі фулерену C_{60} при T = 4.2–5.0 K. Отримані результати узгоджуються з даними [9–12], у яких швидкості поширення звукових коливань у твердому фулериді C_{60} визначали за нахилом дисперсійних кривих акустичних віток біля точки $\mathbf{k}$=0.

Важливо зазначити, що при розрахунку швидкостей звуку за формулою (Д.8) основний внесок (близько 80–85%) зумовлений другим доданком у співвідношенні (Д.7). Це свідчить про сильний зв'язок трансляційних та лібраційних рухів молекул у кристалі фулерену C_{60}.

Для кристала C_{60} константи пружності, Мбар: c_{11} = 0.224, c_{12} = 0.091, c_{44} = 0.116.

Для кубічного кристала модуль об'ємного стиснення K та модуль Юнга E визначають за формулами [11]

$$K = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}),$$

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2),$$

де

$$E_1 = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}},$$
$$E_2 = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{44}(3c_{11} + c_{12}) + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}. \quad (3.6)$$

Коефіцієнт Пуасона

$$\nu = \frac{1}{6}\left(3 - \frac{E}{K}\right). \quad (3.7)$$

Розраховані модулі пружності K, E та коефіцієнт Пуасона ν для твердого фулериду C_{60} при $T = 4.2$–5.0 К відповідно дорівнюють: $K = 0.135$ Мбар, $E = 0.227$ Мбар і $\nu = 0.22$. Отримане нами значення для модуля об'ємного стиснення K добре узгоджується з результатом [17]: $K = 0.130$ Мбар в області температур $1.4 < T < 20$ К.

ДОДАТОК. ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТЕЙ ЗВУКУ В КРИСТАЛІ ФУЛЕРЕНУ C_{60} ЗА ТЕОРІЄЮ ЗБУРЕНЬ

Запишемо рівняння руху ґратки кристала (2.1) у розгорнутій формі

$$\omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{e^t} \\ \mathbf{e^r} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D^{tt} & D^{tr} \\ D^{rt} & D^{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e^t} \\ \mathbf{e^r} \end{pmatrix}, \quad (Д.1)$$

де D^{tt}, D^{rr} і D^{tr} — блоки динамічної матриці, які описують пружні взаємодії під час трансляційних, лібраційних рухів молекул, а також їхній зв'язок; $\mathbf{e^t}$ і $\mathbf{e^r}$ — відповідно трансляційна і лібраційна компоненти амплітудного вектора зміщення молекул кристала.

Оскільки молекула у ґратці займає положення центра інверсії, то в довгохвильовому наближенні для динамічної матриці кристала справедливі такі співвідношення [16]:

$$D^{tt}(\mathbf{k}) = D^{tt}(0) + o(k^2), \quad D^{rr}(\mathbf{k}) = D^{rr}(0) + o(k^2),$$
$$D^{tr}(\mathbf{k}) = o(k). \quad (Д.2)$$

Отже, при $\mathbf{k} = 0$ зв'язку трансляційних та лібраційних рухів нема, і граничні амплітудні вектори поділяються на дві ґрупи, які описують чисті трансляції та чисті лібрації. Компоненти цих векторів задовольняють рівняння

$$\omega^2 \mathbf{e}_0^{\mathbf{t}} = D^{tt}(0)\mathbf{e}_0^{\mathbf{t}},$$

$$\omega^2 \mathbf{e}_0^{\mathbf{r}} = D^{rr}(0)\mathbf{e}_0^{\mathbf{r}}. \quad (Д.3)$$

Зазначимо, що вектори $\mathbf{e}_0^{\mathbf{t}}$ і $\mathbf{e}_0^{\mathbf{r}}$ ми отримали аналітично за допомогою теоретико–групових методів [25]:

$$< A_u| =< A_g| = \frac{1}{\sqrt{12}}\langle 111\bar{1}\bar{1}1\bar{1}1\bar{1}1\bar{1}\bar{1}|,$$
$$< E_u| =< E_g| = \frac{1}{\sqrt{8}}\langle 0\bar{1}10110\bar{1}\bar{1}01\bar{1}|,$$
$$< F_u| =< F_g| = \frac{1}{2}\langle 100\bar{1}00100\bar{1}00|, \quad (Д.4)$$
$$< F_u| =< F_g| = \frac{1}{2}\langle 100100\bar{1}00\bar{1}00|,$$
$$< F_g| = \frac{1}{2}\langle 100100100100|.$$

Три вектори $\mathbf{e}_0^{\mathbf{t}} = \mathbf{e}_{\mathbf{ak}}^{\mathbf{t}}0 = (\mathbf{e}_1,\ \mathbf{e}_2,\ \mathbf{e}_3)$, які відповідають трикратно виродженому власному значенню $\omega = 0$, можна вибрати направленими вздовж кристалічних осей:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{2}\langle 100100100100|,$$
$$\mathbf{e}_2 = \frac{1}{2}\langle 010010010010|, \quad (Д.5)$$
$$\mathbf{e}_3 = \frac{1}{2}\langle 001001001001|.$$

При $\mathbf{k} \neq 0$ зв'язок трансляційних та лібраційних рухів приводить до того, що акустичні коливання мають як трансляційну, так і лібраційну компоненту. Використовуючи граничні вектори (Д.4), (Д.5) і частоти (див. табл. 1) як нульове наближення та враховуючи співвідношення (Д.1), (Д.2), можна визначити ці компоненти за теорією збурень. В області лінійної дисперсії їхні трансляційні компоненти не містять домішки граничних оптичних фононів, їх можна обчислити з

$$[v_j^2(\mathbf{n}) - \tau(\mathbf{n})]\ \mathbf{e}_{\mathbf{ak}}^{\mathbf{t0}}\ (\mathbf{n}_j) = 0, \quad (Д.6)$$

де

$$\tau(\mathbf{n}) = \frac{\partial^2}{\partial k^2}[D^{tt}(\mathbf{k}) + D^{tr}(\mathbf{k})D^{rr}(\mathbf{k})D^{rt}(\mathbf{k})]|_{\mathbf{k}\to 0}. \quad (Д.7)$$

Тут $v_j(\mathbf{n})$ — фазова швидкість фонона j-ї вітки, який поширюється вздовж вектора $\mathbf{n} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ і його можна визначити з характеристичного рівняння

$$|v_j^2(\mathbf{n}) - \tau(\mathbf{n})| = 0. \quad (Д.8)$$

[1] В. М. Локтев, ФНТ **18**, 217 (1992).
[2] H. Eickenbusch, P. Hartwich, *Fullerene (Technologie–Analyze)* (VDI Technologiezentrum, Physikalische Technologien, 1993).
[3] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky et al., Nature **350**, 600 (1991).
[4] I. I. Mazin, O. V. Dolgov et al., Phys. Rev. B **47**, 538 (1993).
[5] M. Sprick, A. Cheng, M. L. Klein, J. Phys. Chem. **96**, 2027 (1992).
[6] A. Cheng, M. L. Klein, Phys. Rev. B **45**, 1889 (1992).
[7] J. P. Lu, X. P. Li, R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **68**, 1551 (1992).
[8] X. P. Li, J. P. Lu, R. M. Martin, Phys. Rev. B **46**, 4301 (1992).
[9] T. Yildirim, A. B. Harris, Phys. Rev. B **46**, 7878 (1992).
[10] A. S. Lipin, B. N. Mavrin, phys. stat. sol. (b) **177**, 85 (1993).
[11] J. Yu, L. Bi et al., Phys. Rev. B **49**, 5008 (1994).
[12] E. Burgos, E. Halac, H. Bonadeo, Phys. Rev. B **49**, 15544 (1994).
[13] Э. И. Мухтаров, Ю. Н. Красюков, ЖФХ **68**, 1065 (1994).
[14] В. А. Андреев, Ю. И. Прилуцкий, Укр. фіз. журн. **37**, 844 (1992).
[15] В. А. Андреев, Ю. И. Прилуцкий, ФНТ **19**, 1341 (1993).
[16] А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы* (Наука, Москва, 1971).
[17] W.P.Beyermann, M.F.Hundley et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 2046 (1992).
[18] P. J. Horoyski, M. L. Thewalt, Phys. Rev. B **48**, 11446 (1993).
[19] H. W. Kroto, J. R. Health et al., Nature **318**, 162 (1985).
[20] F. Leclercq, P. Damay, M. Foukani et al., Phys. Rev. B **48**, 2748 (1993).
[21] P. A. Hainey, J. E. Fisher et al., Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
[22] R. Sachidanandam, A. B. Harris, Phys. Rev. Lett. **67**, 1467 (1991).
[23] С. Калифано, *В кн.: Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Тенденция развития* (Мир, Москва, 1981).
[24] Б. Н. Маврин, Опт. и спектр. **49**, 79 (1980).
[25] Г. Я. Любарский, *Теория групп и физика* (Наука, Москва, 1986).

INVESTIGATION OF LATTICE DYNAMICS FOR SOLID C_{60}

Yu. I. Prilutski, V. A. Andreev, G. G. Shapovalov
Kyiv Shevchenko University, Chair of Physics
64 Volodymyrska Str., Kyiv UA–252017, Ukraine

A calculation of the vibrational spectrum of intermolecular modes of the low–temperature orientationally ordered crystalline phase of fullerene C_{60} is carried out in the approximation of intermolecular potential which includes two contributions: the atom–atom Lennard–Jones (12–6) potential and the electrostatic potential of charges located at the single and double bonds. Sound velocities, elastic constants and bulk modulus are calculated using the perturbation theory. The obtained results were compared with the available experimental data.