

Фазовые переходы в кубических фуллеритах

Эварестов Р.А.¹, Гарифуллин А.И.¹

r.evarestov@spbu.ru

¹ СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

Возможные кристаллические классы фуллеритов на основе C_{60} определяются теми подгруппами икосаэдрической точечной группы симметрии $Y_h = Y \times C_i$ свободной молекулы, которые содержат инверсию и не содержат осей пятого порядка. Экспериментально синтезированы кубические (с симметрией O_h и T_h), тетрагональные (D_{4h}), орторомбические (D_{2h}) и ромбоэдрические (D_{3d}) фуллериты [1].

В настоящей работе изучается фазовый переход между двумя кубическими фазами фуллерита C_{60} – высокотемпературной фазой с симметрией пространственной группы T_h^3 (Fm3) и низкотемпературной фазой с симметрией T_h^6 (Pa3). В примитивной элементарной ячейке содержится 60 и 240 атомов в исходной и конечной фазах, соответственно. Применяемый здесь подход успешно использовался ранее для кубических кристаллов перовскитов [2] и основан на теории Ландау фазовых переходов, в которой параметр порядка определяется неприводимым представлением пространственной группы исходной фазы. В таблицах [3] для всех неприводимых представлений 230 пространственных групп в точках симметрии зоны Бриллюэна приведены так называемые изотропные подгруппы, т. е. группы симметрии конечной фазы для данного неприводимого представления исходной фазы. В частности, рассматриваемый фазовый переход между двумя кубическими фазами фуллерита C_{60} связан с учетверением примитивной ячейки (что соответствует экспериментальным данным) и неприводимыми представлениями X_2^+ , X_3^+ в точке X (1/2,0,1/2) зоны Бриллюэна исходной фазы. Указанные представления входят в механическое представление исходной группы T_h^3 , которое определяется методом локальной симметрии в кристаллах [2]. Методом функционала плотности DFT-PBE проведен расчет двух фаз фуллерита C_{60} по программе CRYSTAL17 [4], использующей базис гауссовых атомных орбиталей. Проведена оптимизация структуры рассматриваемых фаз (отличие рассчитанных и экспериментальных значений параметров структуры для обоих кристаллов не превышает 1%). Фононные частоты в обеих структурах были получены методом замороженных фононов [5] в гармоническом приближении. Симметричный анализ показывает, что учетверенная суперъячейка, матрица которой представлена ниже, воспроизводит фононы для точки X первой фазы и точки Γ второй фазы. В первом случае расчет дает мнимые частоты в точке X, во втором случае мнимые частоты в точке Γ отсутствуют, как и должно быть для стабильной низкотемпературной фазы.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Ссылки

1. G.V. Tendelo, S. Amelinckx, S. Muto, M.A. Verheijen, P.H.M. van Loosdrecht, G. Meijer, *Ultramicroscopy* (1993), **51**, 168.
2. R.A. Evarestov, *Physical Review B* (2011), **83**, 014105.
3. H.T. Stokes, D.M. Hatch, *Isotropy Subgroups of The 230 Crystallographic Space Groups* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1988).
4. R.A. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P.D'Arco, M. Llunell, M. Caus' a, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa, *CRYSTAL17 User's Manual* (University of Turin, Torino, Italy, 2018).
5. R.A. Evarestov, M.V. Losev, *J. Comput. Chem.* (2009), **30**, 2645.