



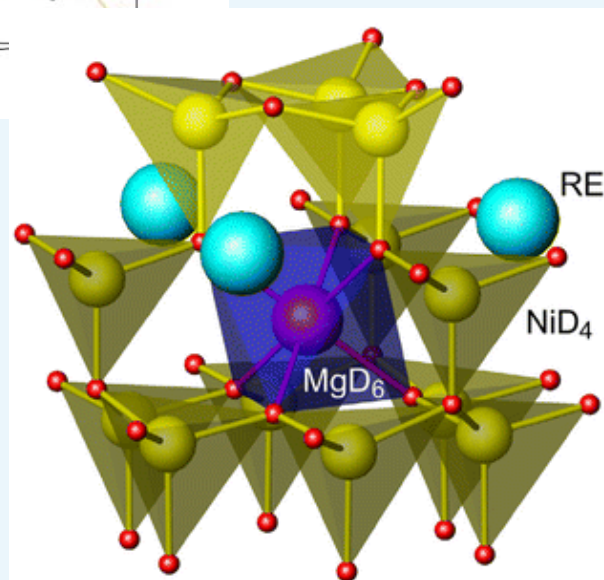
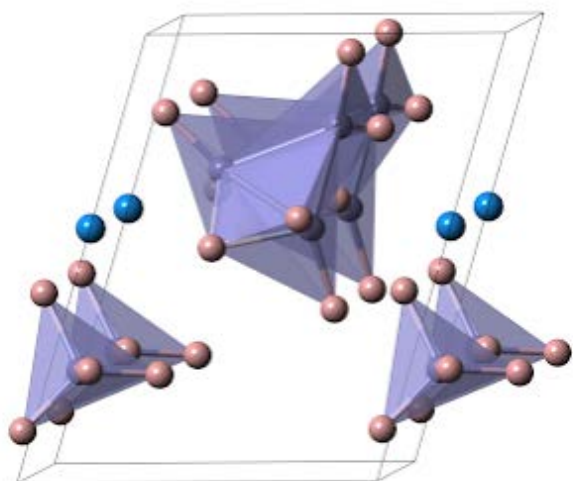
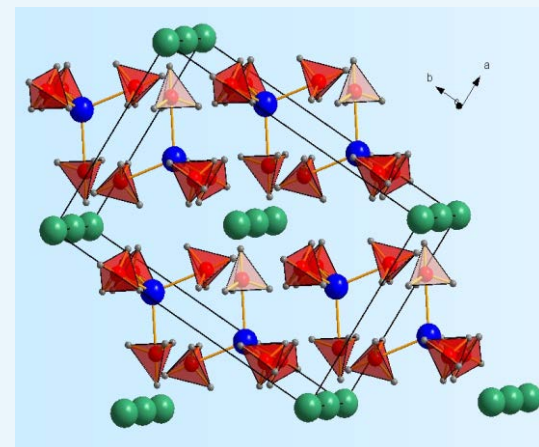
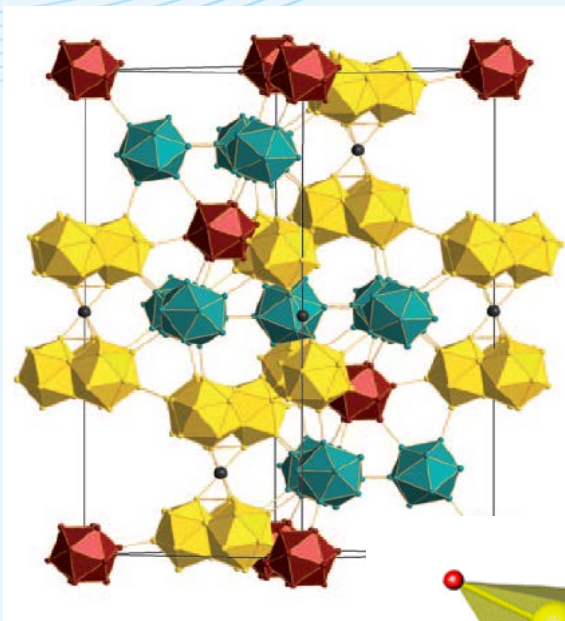
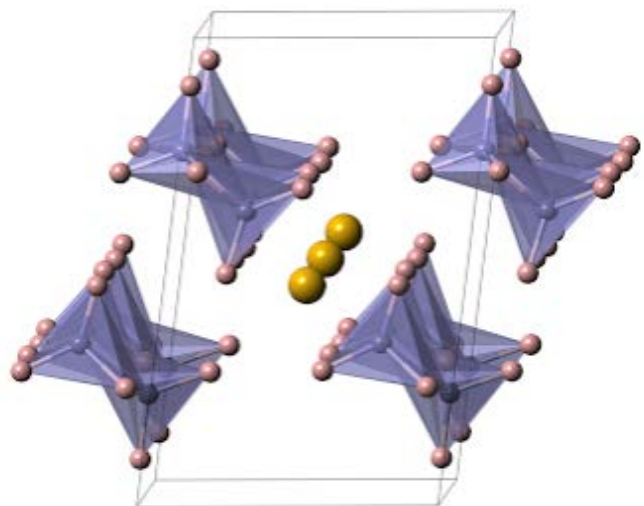
# Кластеры-суператомы в кристаллах: реальные физические объекты или не более чем структурные мотивы?

Серебренников Д.А.

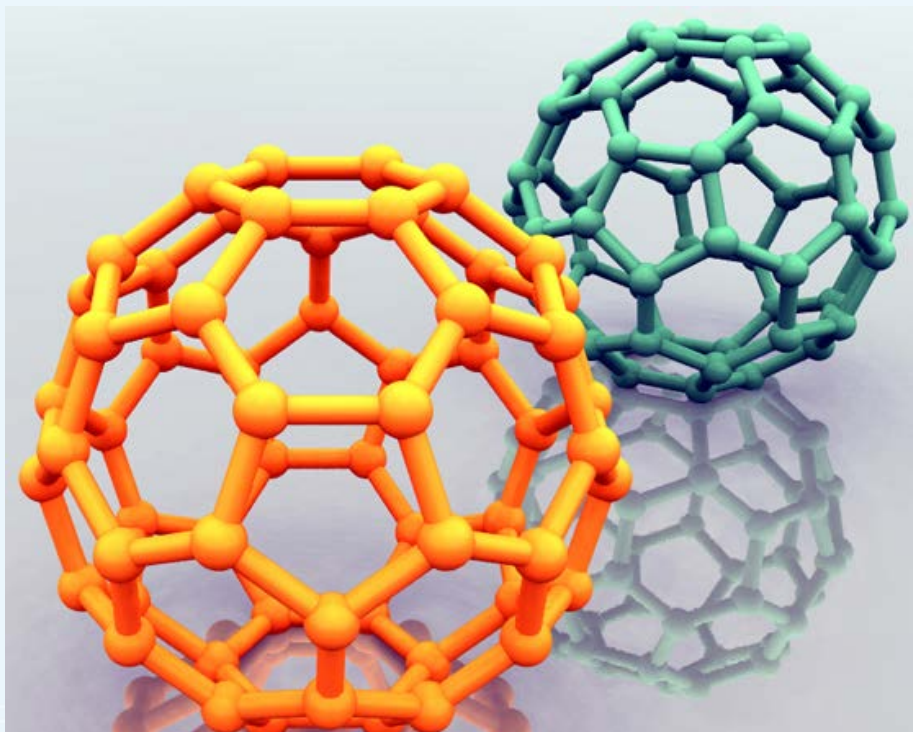
Клементьев Е.С.

Алексеев П.А.

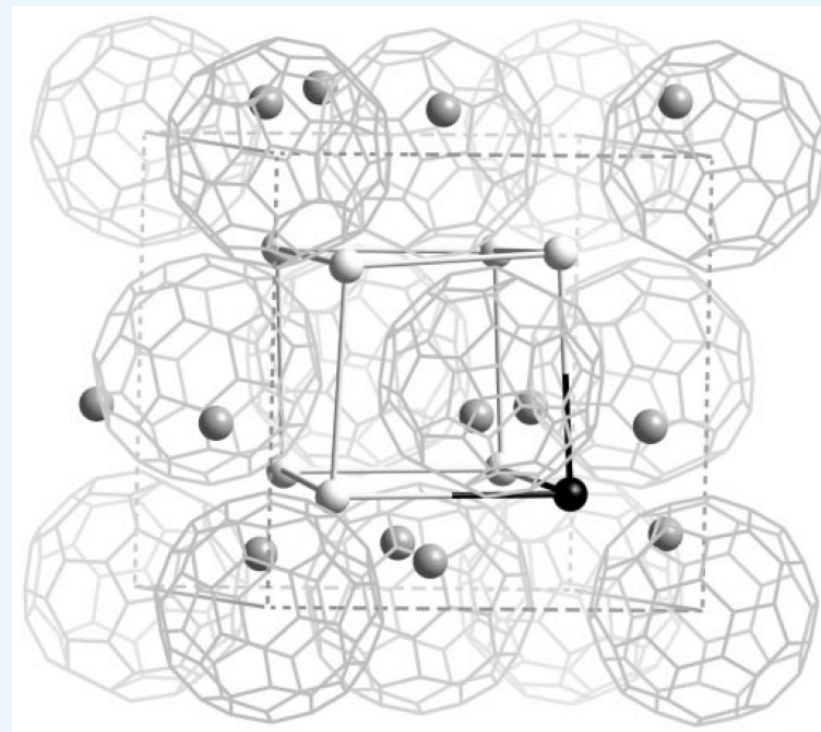
Горемычкин Е.А.



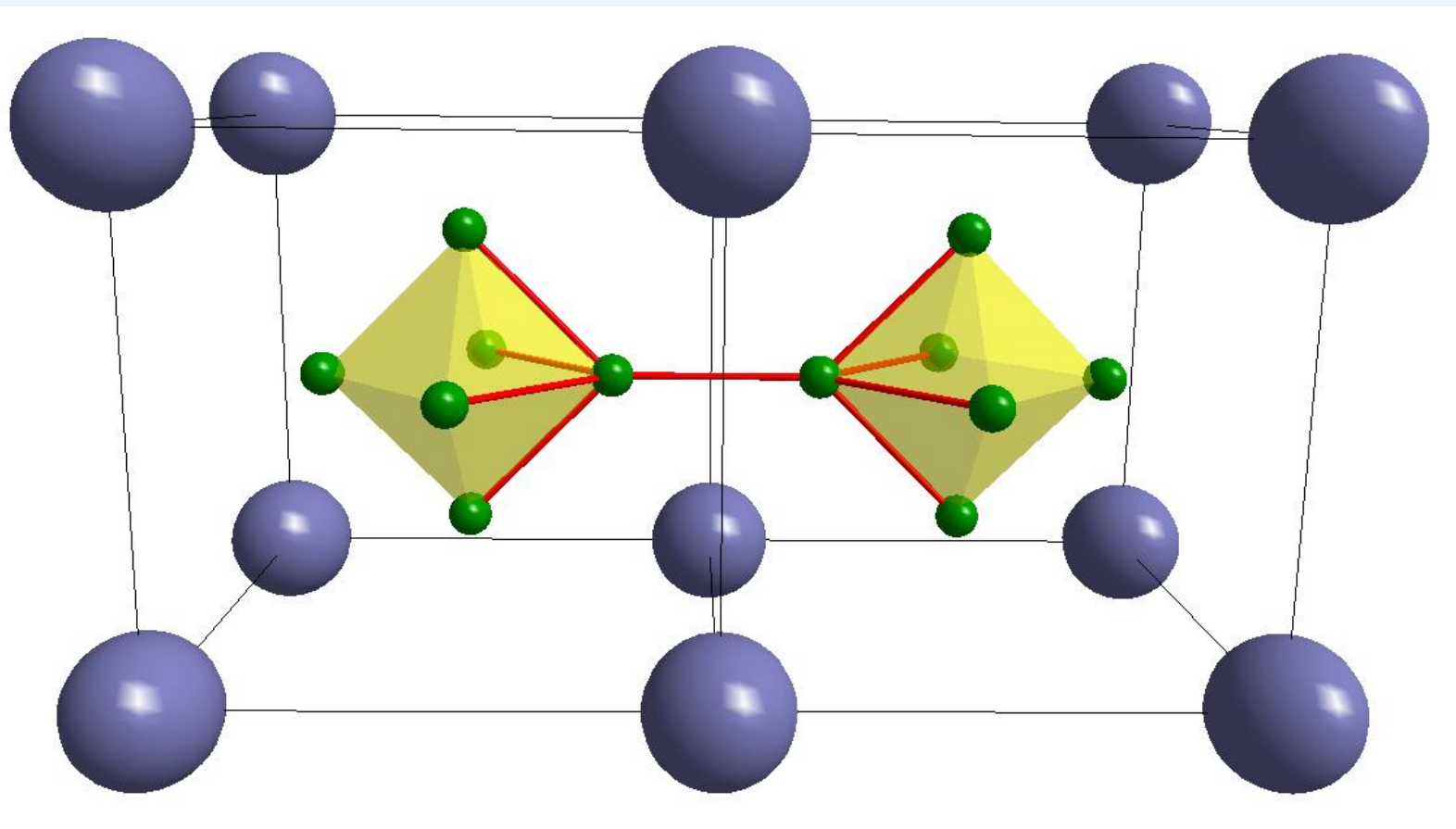
Фуллерен  $C_{60}$



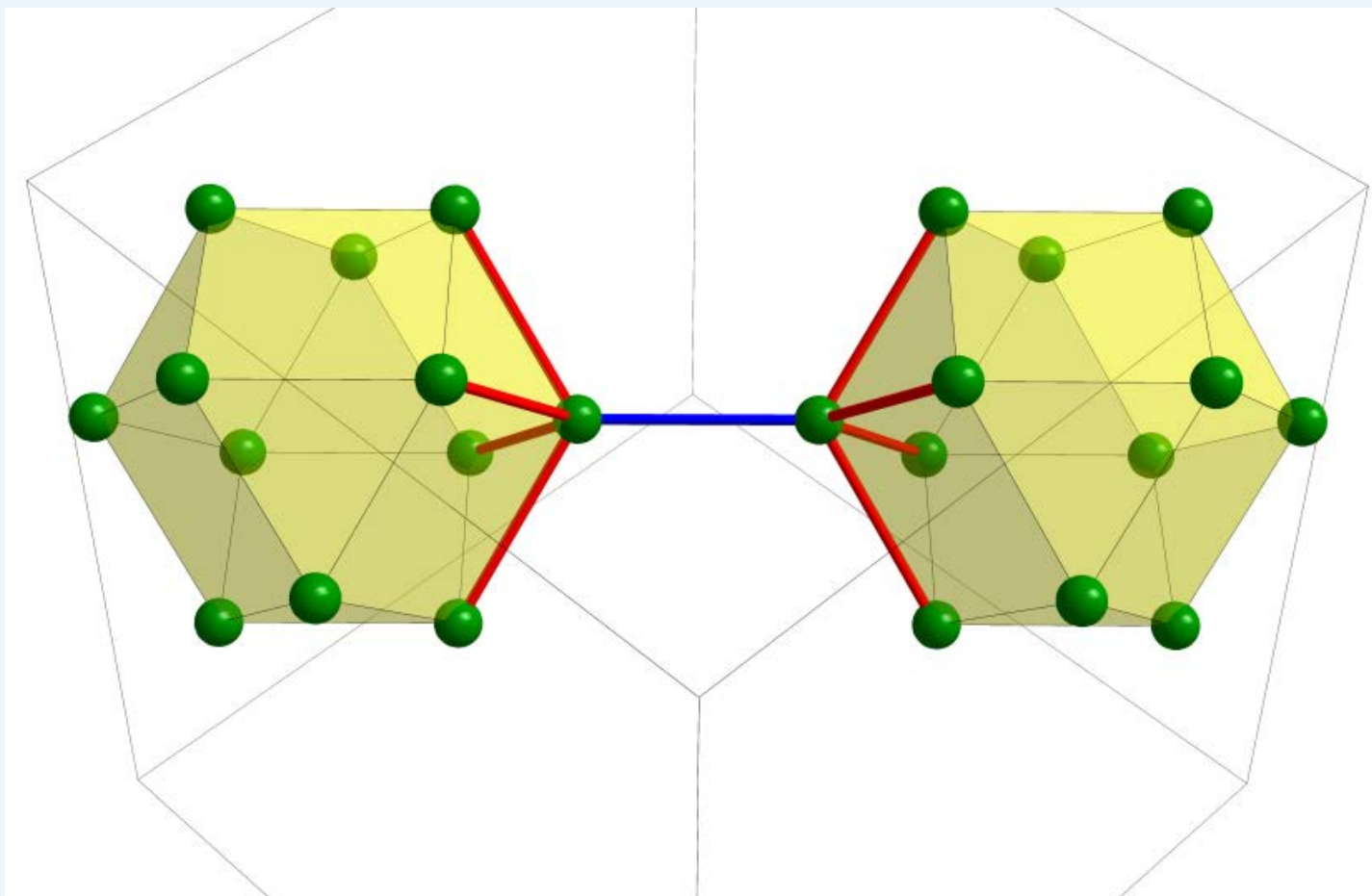
Кристаллическая структура  
фуллерида самария  $Sm_{2.75}C_{60}$



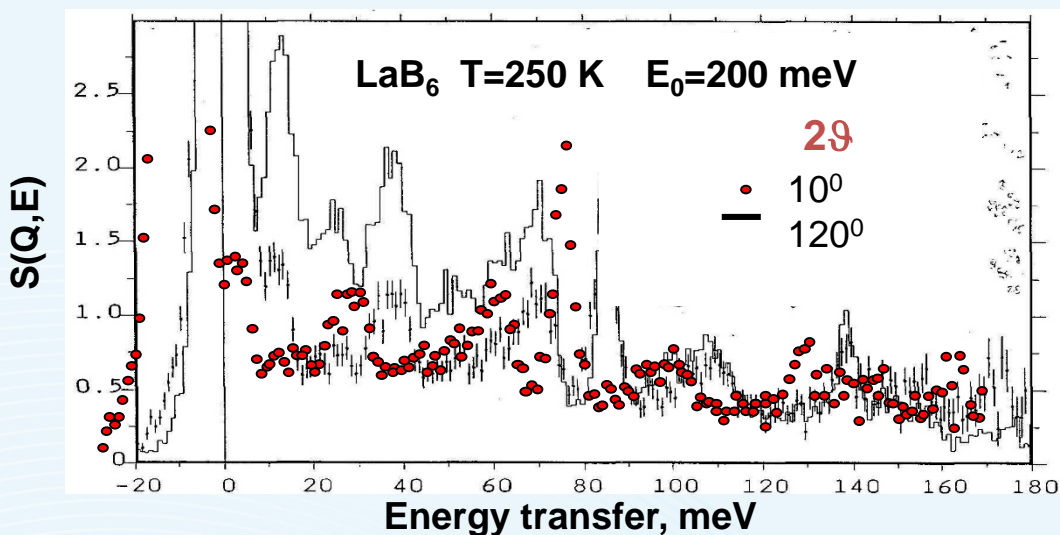
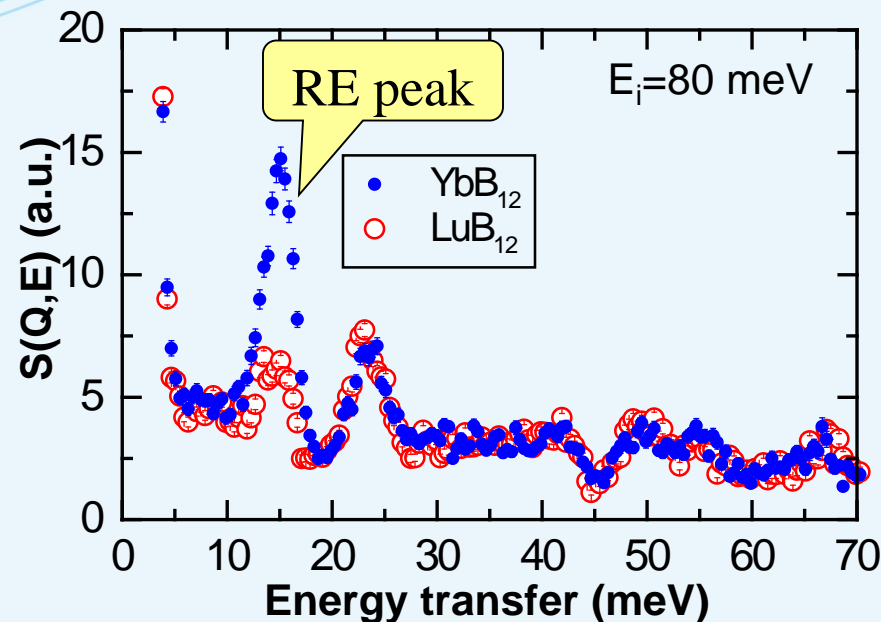
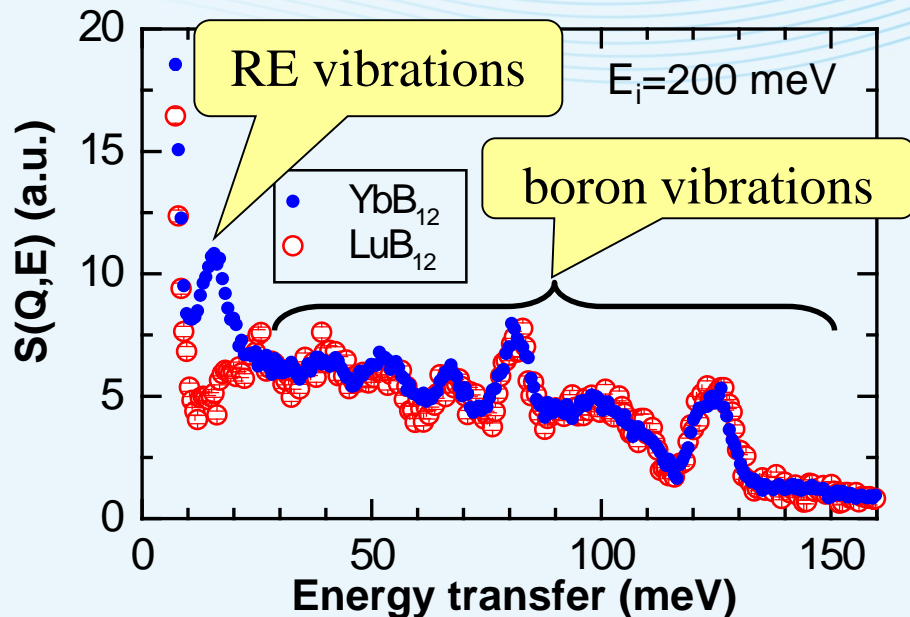
Кристаллическая структура гексаборидов  $RB_6$



## Кристаллическая структура додекаборидов $RB_{12}$

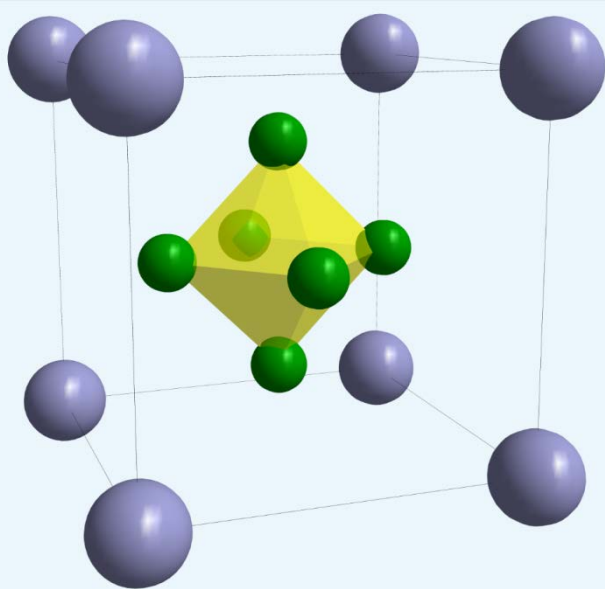


Динамика решетки. Спектры, полученные методом неупругого рассеяния нейтронов на порошковых образцах  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{LuB}_{12}$ .

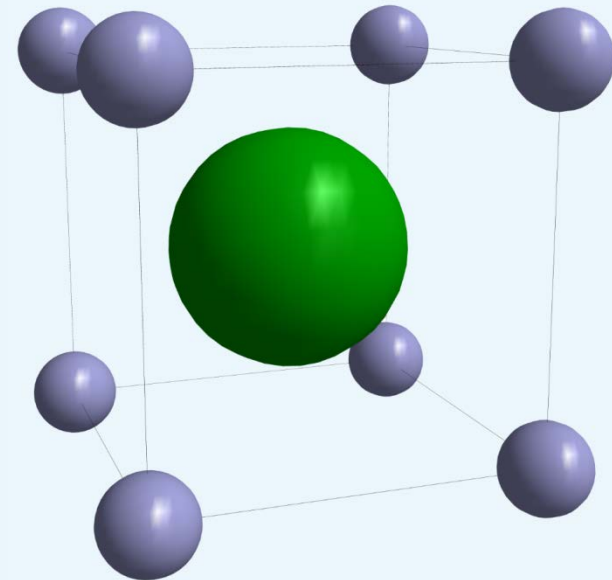


Экспериментальные спектры взяты из презентации П.А. Алексеева

6 атомов массой  $m$  образуют в центре решетки высокосимметричный кластер

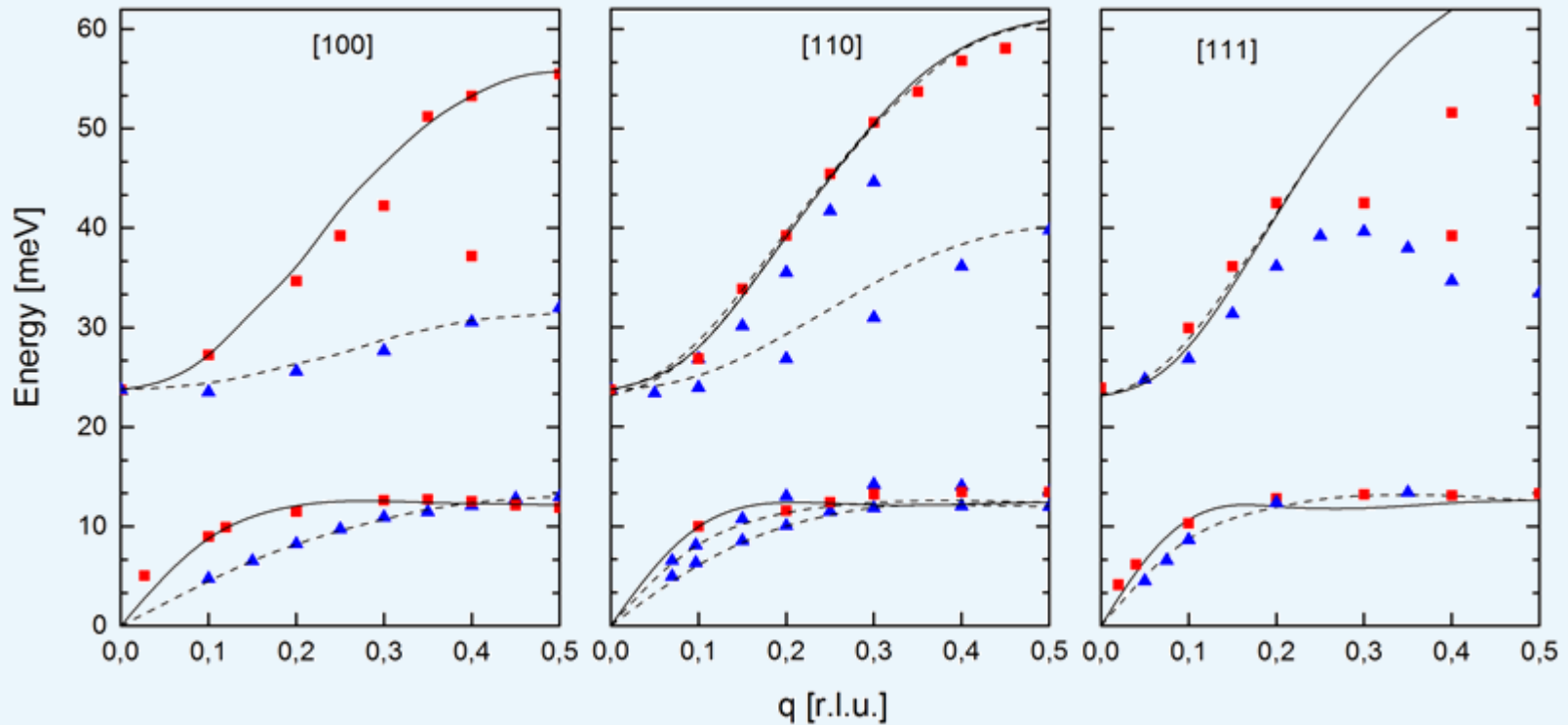


Кластер заменен на суператомом с массой  $M = 6m$



- Кластеры выделяются на основе структурного аспекта, путем анализа расстояний и числа связей.
- Необходимым условием является наличие в системе иерархии масс и взаимодействий.

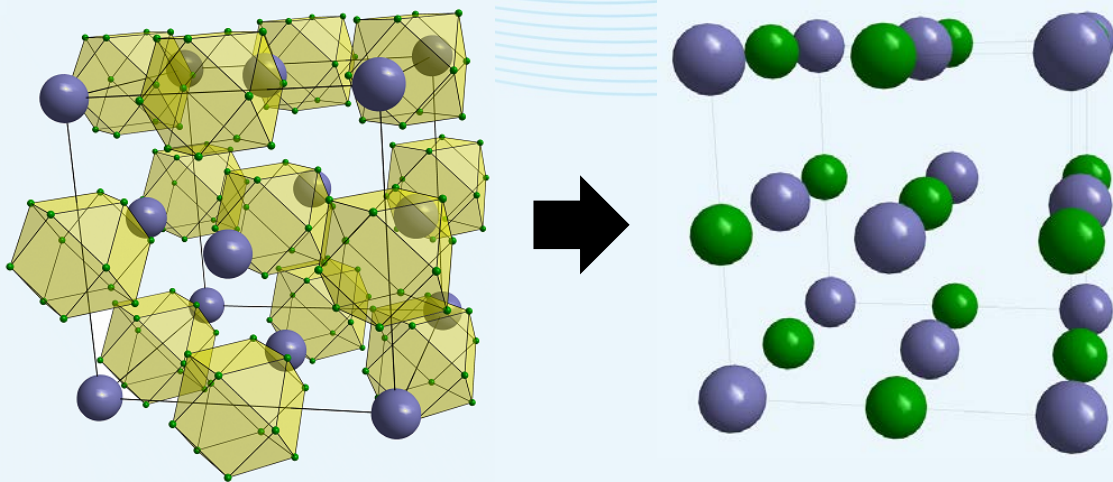
### Дисперсия фононов в высокосимметричных направлениях



Сплошными линиями обозначены продольные моды, пунктирными линиями – поперечные моды.  
Символами обозначены экспериментальные значения энергии продольных мод (квадраты) и поперечных мод (треугольники).

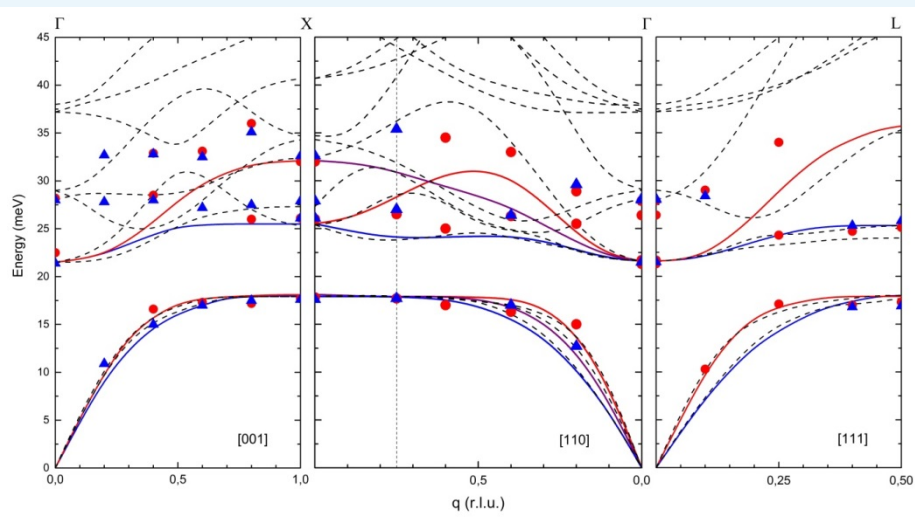


# Модель суператома. Додекабриды $RB_{12}$ .

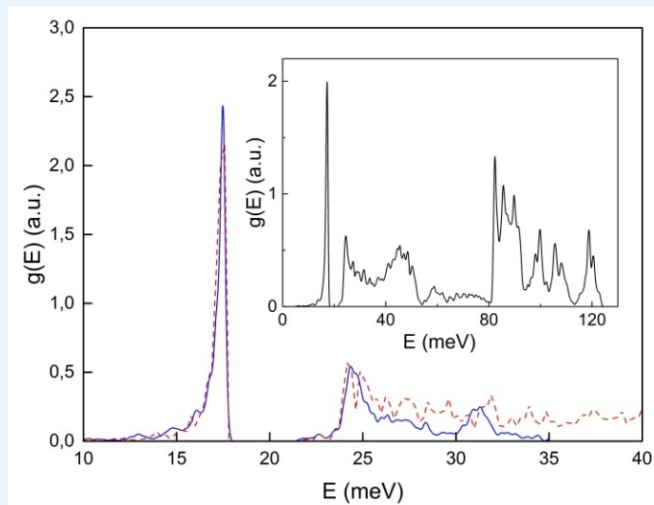


- Кластер состоит из 12 атомов бора, расположенных в вершинах кубооктаэдра.
- Кристаллическая решетка после преобразования представляет собой решетку типа NaCl

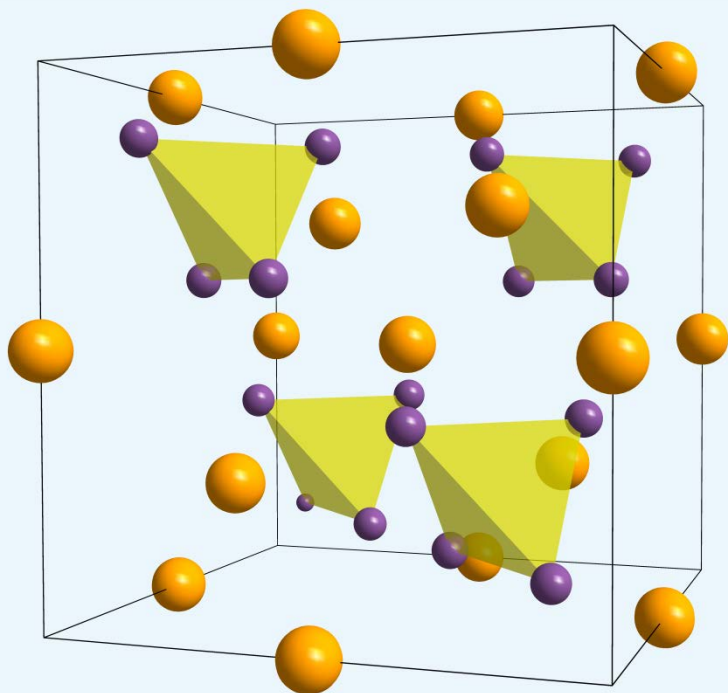
## Дисперсия фононов $ZrB_{12}$



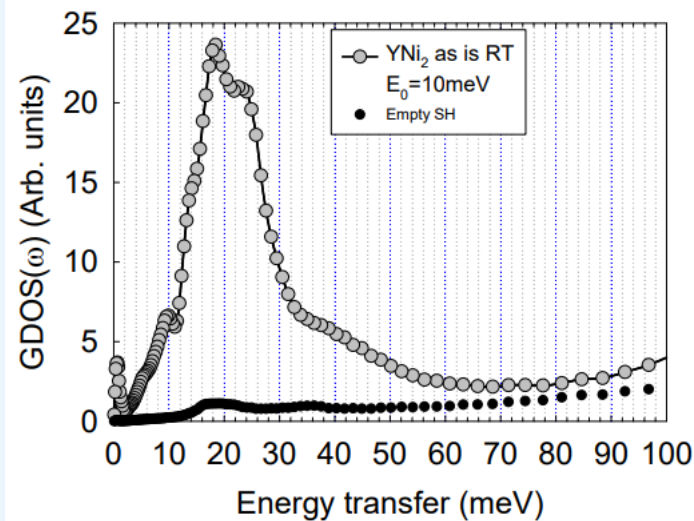
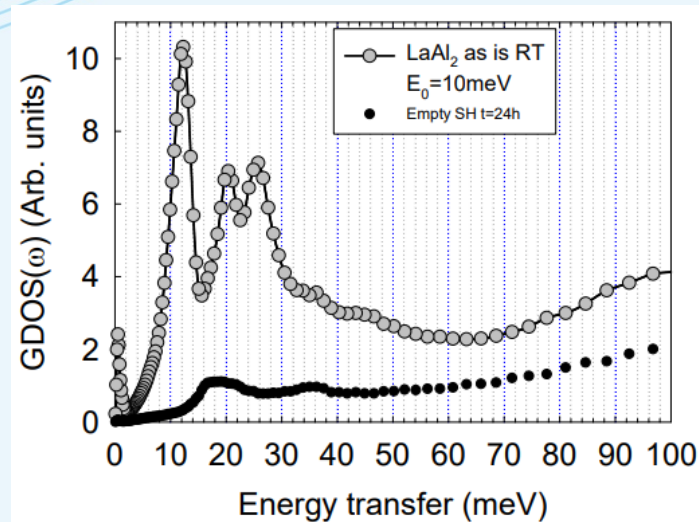
## PhDOS



### MgCu<sub>2</sub> (C15, Laves phases) Unit cell



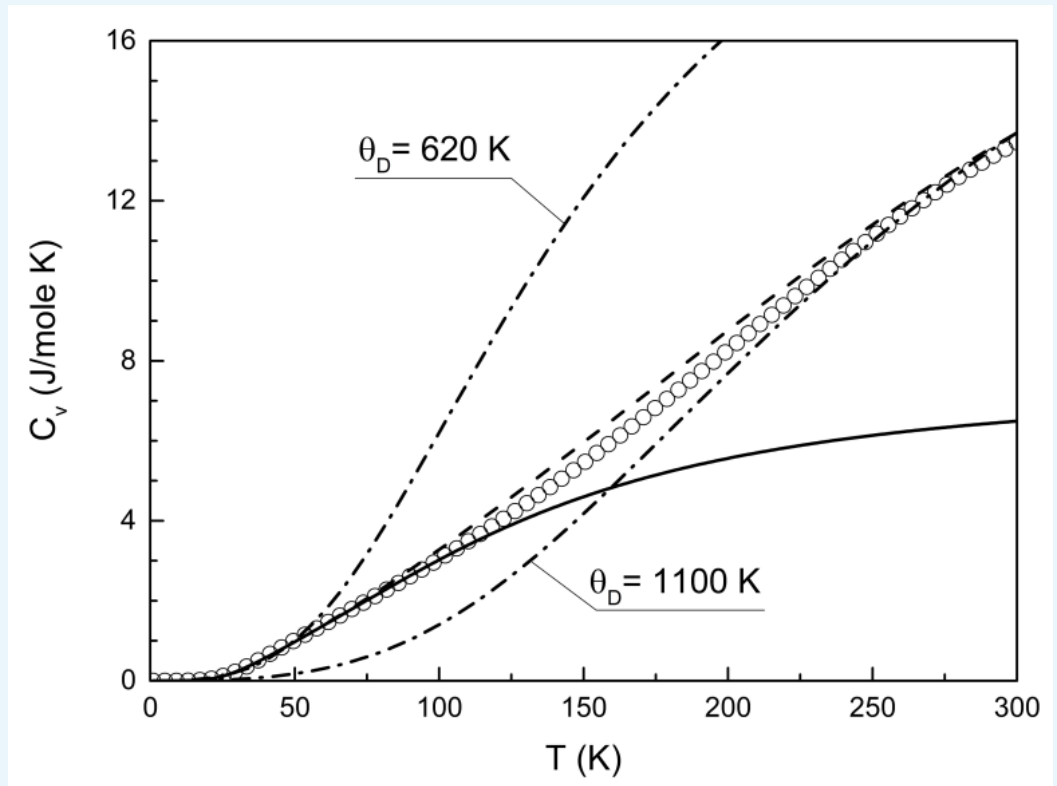
Спектры плотности фононных состояний  
получены методом неупругого рассеяния  
нейтронов на приборе DIN-2PI реактора ИБР-2



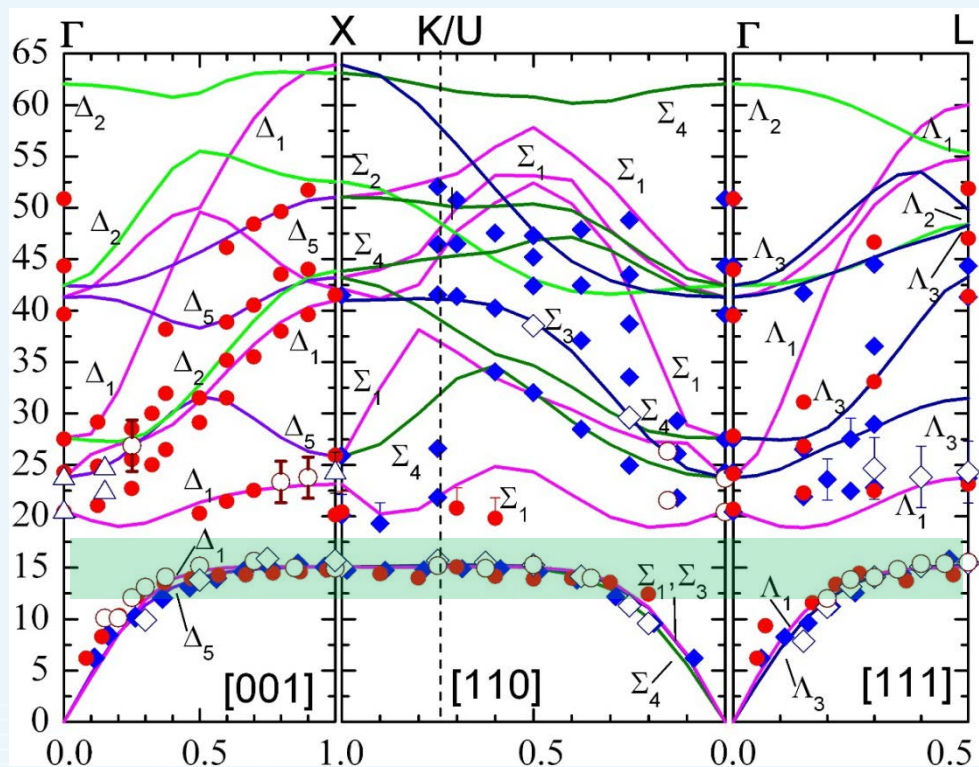
$$C_V = 3nR \int \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \sinh^{-2} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega$$

Очевидно, модель значительно сокращает число степеней свободы в системе. Однако стоит отметить, что высокоэнергетические оптические моды слабо влияют на низкоэнергетическую динамику решетки и, как следствие, свойства системы при низких температурах.

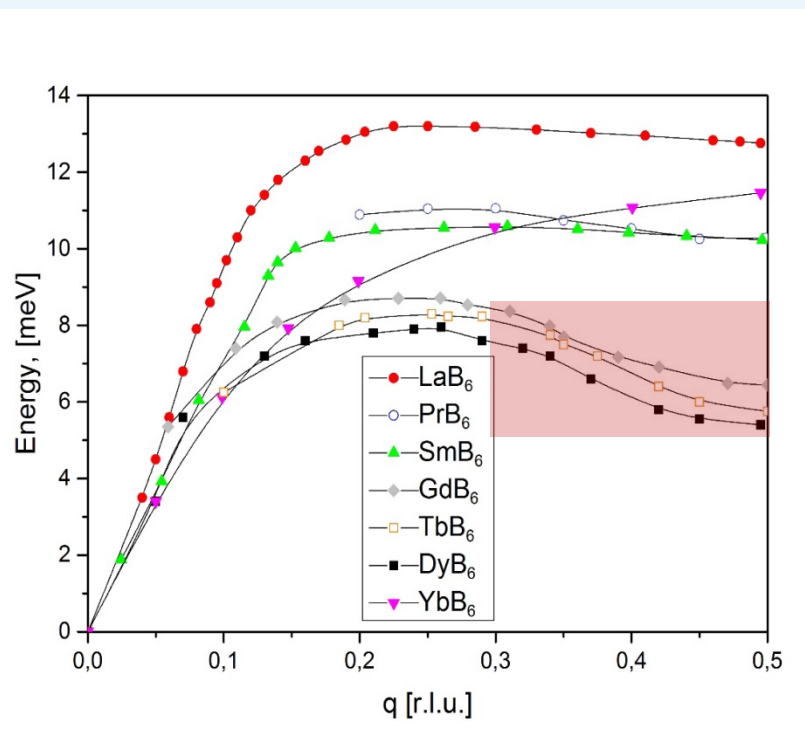
## Теплоемкость системы $\text{LuV}_{12}$



### Дисперсия фононов в системе $\text{Yb}(\text{Lu})\text{B}_{12}$

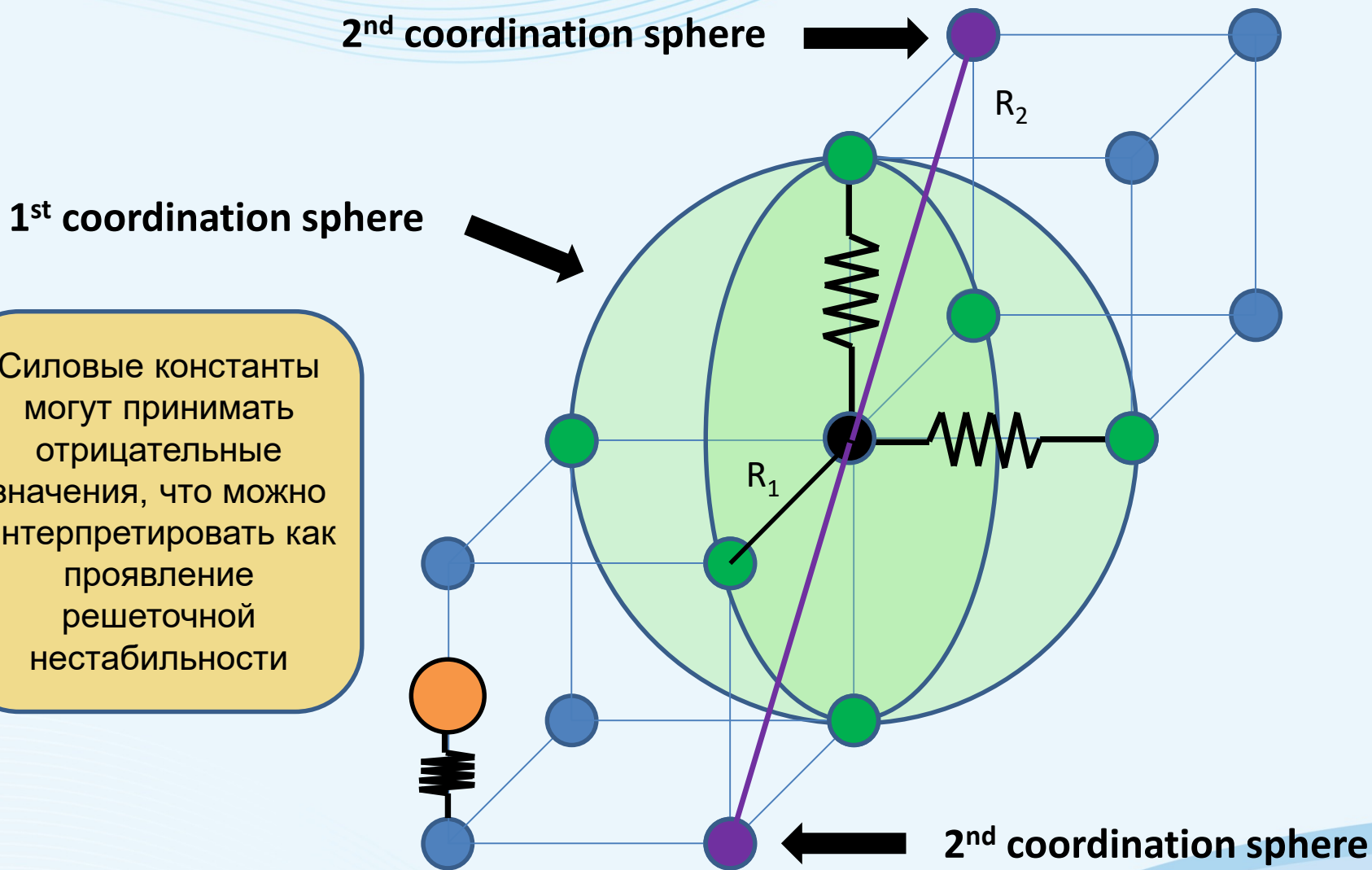


### Дисперсия продольных акустических фононов в системах $\text{RB}_6$ в направлении $[100]$



## Каким образом данная аномалия анализировалась при помощи модели суператома?

- 1) Модель суператома была применена к семейству гексаборидов. Параметры межатомного взаимодействия задавались при помощи подхода силовых констант Борна фон Кармана
- 2) Анализировались силовые константы ответственные за аномальное смягчение продольных акустических мод. В фокусе исследования находились лишь взаимодействия ближайших соседей.
- 3) Далее было проведено сравнение параметров моделей системы, демонстрирующей данную аномалию ( $\text{DyB}_6$ ) и системы, подобную аномалию не проявляющую ( $\text{LaB}_6$ ).

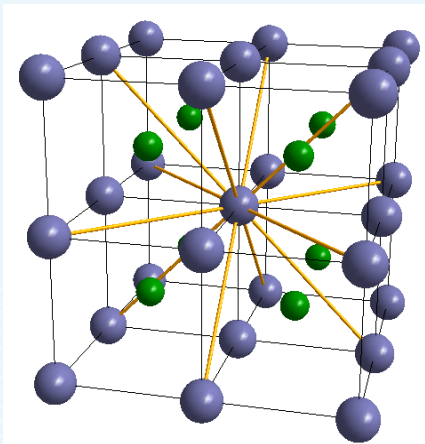


1) Создать эффект смягчения за счет взаимодействий РЗ – Суператом оказалось невозможным. Данный тип взаимодействия уменьшает или увеличивает среднюю энергию системы, а также изменяет величину щели между акустикой и оптикой.

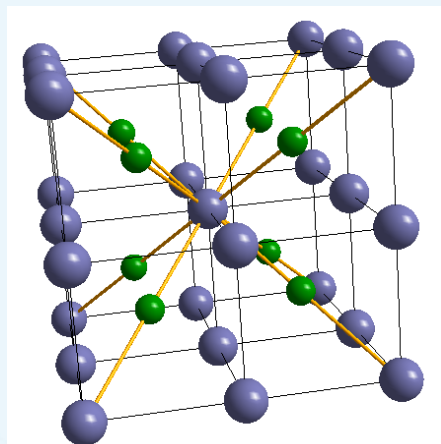
2) Взаимодействия типа Суператом - Суператом также не оказывают влияния на величину смягчения акустических фононных мод.

3) Эффект смягчения в исследуемых направлениях может быть достигнут за счет введения отрицательных констант взаимодействия во 2й или 3й координационных сферах по редкоземельным ионам

2<sup>nd</sup> sphere



3<sup>rd</sup> sphere

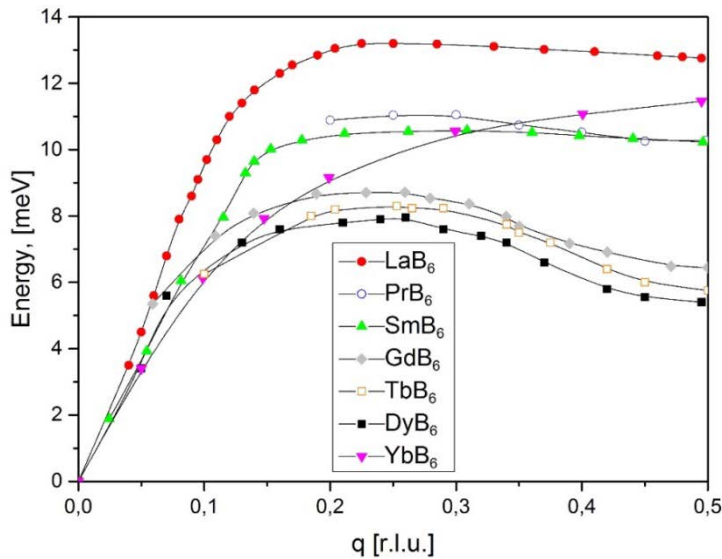


Force constants				
Interacting atoms	Distance between atoms, Å	Number of coordination spheres	Longitudinal constant, N/m	Transverse constant, N/m
La - La	5.87	2	-2.1	0.5
Dy - Dy	5.79	2	-2.1	1.0
La - B*	3.60	1	29.0	2.0
Dy - B*	3.55	1	0.5	0.5

57 <b>La</b> Lanthanum 138.905	58 <b>Ce</b> Cerium 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.908	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.242	61 <b>Pm</b> Promethium 144.913	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.925	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.500	67 <b>Ho</b> Holmium 164.930	68 <b>Er</b> Erbium 167.259	69 <b>Tm</b> Thulium 168.934	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.055	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967
---	--------------------------------------	--	---	--	---------------------------------------	--	---	---------------------------------------	--	---------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---	--

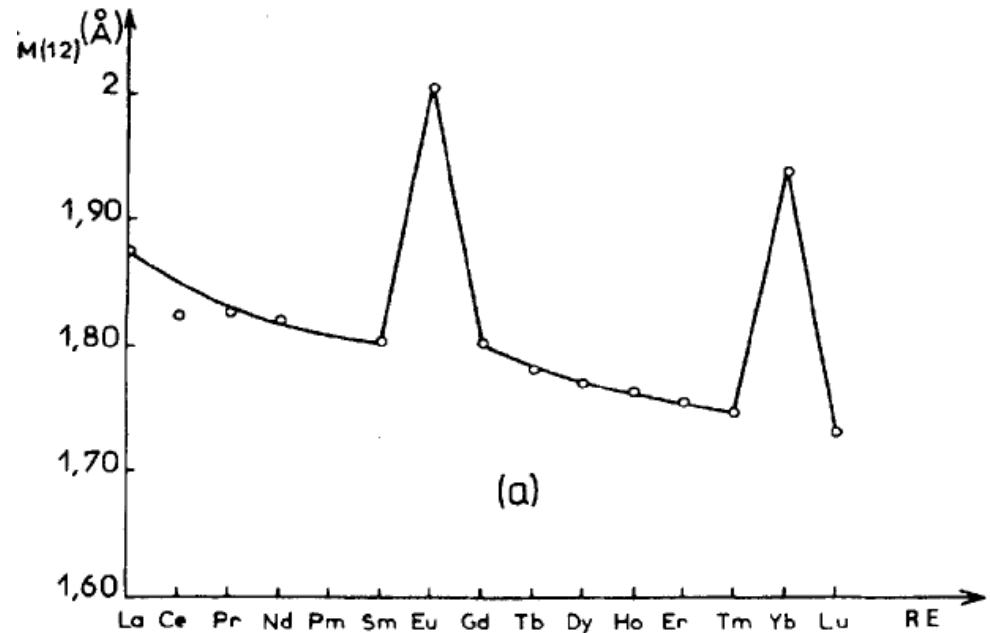
$4f^0 5d^1 6s^2$   
**no f-electrons!**

**Дисперсия продольных акустических фононов в системах  $RB_6$  в направлении  $[100]$**



$4f^9 5d^1 6s^2$   
**9 f-electrons!**

**Металлический радиус редкоземельных металлов**





- 1) Модель суператома позволяет корректно описывать низкоэнергетическую динамику решетки каркасно-кластерных систем с иерархией масс и взаимодействий. В частности, модель успешно применена для гексаборидов и додекаборидов редкоземельных металлов.
- 2) Модель позволяет качественно описывать термодинамические свойства в низкотемпературном диапазоне.
- 3) Аномальный эффект смягчения продольных фононных мод в  $GdB_6$ ,  $TbB_6$  и  $DyB_6$  достигается за счет введения отрицательных констант взаимодействия редкоземельных атомов 2й и 3й координационных сфер.
- 4) В силу высокой симметрии кубической решетки, делается вывод о нестабильности колебаний редкоземельных атомов в семействе направлений  $\{110\}$  и  $\{111\}$ .
- 5) Отмечается значительная роль валентности и числа f-электронов на внутренней оболочке атома на эффект аномального смягчения продольных акустических фононов. Так, увеличение числа f-электронов частично изменяет степень экранировки заряда ядра для внешних электронных оболочек, что, согласно результатам моделирования, приводит к ослабеванию взаимодействий борной и редкоземельной подрешеток и проявлению (усилению) эффекта смягчения.



**Балтийский  
федеральный университет  
имени Иммануила Канта**

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**