

Изгибная жесткость слоев и ее проявление в колебательных характеристиках сильно анизотропных слоистых кристаллов. Собственные частоты и условия устойчивости в квазидвумерных системах

Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, К.В. Кравченко, А.В. Еременко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: syrkin@ilt.kharkov.ua*

Б.Я. Кантор

*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины
ул. Дм. Пожарского, 10, г. Харьков, 61002, Украина*

Ю.А. Косевич

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2008 г., после переработки 8 октября 2008 г.

Исследованы причины возникновения изгибной жесткости слоев в сильно анизотропных слоистых кристаллах. Рассмотрены как структуры, состоящие из слабосвязанных между собой моноатомных слоев (в частности, графита), так и сформированные слабосвязанными структурными элементами, состоящими из нескольких монослоев, связь между которыми существенно сильнее (например, в дихалькогенидах переходных металлов). Проанализировано влияние изгибной жесткости на фоновые спектры данных соединений — квазиизгибное искривление дисперсионных кривых фоновых мод, поляризованных нормально к слоям, и особенности фоновых плотностей состояний, обусловленные пересечением квазиизгибных колебательных ветвей с низкочастотными оптическими модами.

Досліджено причини виникнення згинаючої твердості шарів у сильно анізотропних шаруватих кристалах. Розглянуто як структури, що складаються зі слабозв'язаних між собою моноатомних шарів (зокрема, графіта), так і сформовані слабков'язаними структурними елементами, що складаються з декількох моношарів, зв'язок між якими істотно сильніше (наприклад, у дихалькогенідів перехідних металів). Проаналізовано вплив згинаючої твердості на фонові спектри даних сполук — квазізгинаюче скривлення дисперсійних кривих фонових мод, які поляризовані нормально до шарів, та особливості фонових густин станів, що обумовлені перетинанням квазізгинаючих коливальних гілок з низькочастотними оптичними модами.

PACS: **63.20.-e** Фононы в кристаллической решетке.

Ключевые слова: фоновый спектр, закон дисперсии фононов, изгибная жесткость, квазидвумерные кристаллы, графен, графит, дихалькогениды переходных металлов.

1. Введение

Постоянный интерес к изучению физических свойств квазинизкоразмерных кристаллических структур в последнее время значительно возрос бла-

годаря развитию нанотехнологий и синтезу новых соединений, в особенности на основе графита (см., например, обзоры [1–4]), чрезвычайно любопытных и перспективных как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Реализованы и изучаются не

только структуры со слабой межслоевой связью, но и двумерные объекты такие, как графен [5].

Важной особенностью графитовых соединений (особенно интеркалированных металлами) является тесная связь между электронными свойствами и параметрами, определяющими динамику решетки (соотношением масс атомов, которые образуют данную структуру, и взаимодействием между ними). Под действием механических деформаций межатомные взаимодействия существенно меняются, в результате чего изменяется не только фононный спектр, но и такие важные характеристики электронной системы графитовых структур, как ширина запрещенной зоны и концентрация носителей. Это обстоятельство в случае интеркалированного металлами графита сказывается на проводимости и температуре сверхпроводящего перехода [6–10], а в случае графена влияет на формирование такой экзотической характеристики электронного спектра, как особенность Дирака [11]. Тем самым соединения на основе графита являются эффективными преобразователями механического движения в электрический сигнал, что делает их уникальными элементами наноэлектромеханических систем.

Особый интерес представляют структуры, состоящие из небольшого числа графеновых монослоев (в том числе интеркалированных металлами). Такие сверхтонкие пленки являются перспективным материалом современных нанотехнологий, в частности, для создания нанопокровов, нанотрубок и других наноматериалов с наперед заданными свойствами. Все это, естественно, обуславливает необходимость разработки новых подходов для описания их физических свойств, в частности фононных спектров и колебательных характеристик. При этом не утрачивают своего значения признанные классические представления, основанные на аппарате теории упругости и базирующемся на нем дебаевском приближении. Это использование низкоразмерных дебаевских моделей [12] и учет особенностей фононного спектра, обусловленных изгибной жесткостью слоев [13]. Поэтому представляет значительный фундаментальный интерес выяснить, в какой мере классические представления о механике и упругих свойствах тонких слоев, изучаемых в рамках теории упругости, применимы к двумерным слоям и, в частности, к графену, поскольку, вообще говоря, полной адекватности применения аппарата теории упругости к слоям, имеющим толщину порядка атомных ожидать трудно. Пожалуй, единственным конструктивным путем решения данной задачи являются модельные расчеты, выполненные на атомном уровне и определение связи таких расчетов с классическими представлениями теории упругости.

Сформулированные утверждения полностью справедливы и для другого чрезвычайно интересного класса веществ — дихалькогенидов переходных металлов [14]. Сверхтонкие пленки этих веществ, состоящие из малого числа трехслойных структурных элементов (так называемых «сэндвичей»), находят широкое применение в современных нанотехнологиях, в частности, как исходный материал для создания нанотрубок с новыми уникальными свойствами [15–17]. Фононный спектр данных соединений обладает рядом интересных особенностей, которые во многом определяют их физические свойства. Изучение этих особенностей и их проявлений в различных колебательных характеристиках сохраняет свою актуальность, несмотря на многочисленные исследования в этой области на протяжении более сорока лет.

В настоящей работе на основе микроскопического анализа фононных спектров ряда моделей сильно анизотропных слоистых кристаллов определена связь изгибной жесткости слоев с параметрами, характеризующими нецентральное взаимодействие между атомами, которые расположены в одном слое.

Для слоистых кристаллов типа дихалькогенидов переходных металлов, ширина слоев которых составляет несколько межатомных расстояний, показана применимость описания изгибной жесткости слоев в рамках теории упругости и проанализировано влияние на фононную плотность кристалла обусловленного изгибной жесткостью вклада в акустическую моду, поляризованную поперек слоев.

2. Сильно анизотропные слоистые кристаллы, состоящие из слабозадействующих друг с другом многослойных «сэндвичей»

Рассмотрим вначале слоистые кристаллы, состоящие из слоев конечной толщины, т.е. соединения, структурными элементами которых являются слабосвязанные друг с другом «сэндвичи», сформированные несколькими монослоями. Межатомное взаимодействие внутри каждого из данных структурных элементов, как в направлении плоскости слоев, так и в нормальном к слоям направлении, является достаточно сильным. Примером таких слоистых соединений могут служить дихалькогениды переходных металлов, интерес к изучению которых не ослабевает на протяжении нескольких последних десятилетий.

Структура одного из наиболее интересных представителей соединений данного класса — диселенида ниобия $NbSe_2$ — сформирована трехслойными «сэндвичами», расстояние между которыми примерно вдвое превышает расстояние между атомными монослоями внутри одного структурного элемента. Дихалькогенидам переходных металлов присуще раз-

нообразии типов межатомного взаимодействия: металлическая связь внутри слоя, образованного переходным металлом, ковалентное взаимодействие атомов переходного металла с атомами халькогена, расположенными внутри одного структурного элемента; слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами халькогена. Отметим, что l — расстояние между ближайшими атомами халькогена, расположенными в соседних структурных сэндвичах (в NbSe_2 значение $l \sim 3,5 \text{ \AA}$), отличается от постоянной решетки $a \approx 3,44 \text{ \AA}$ на величину, меньшую амплитуды нулевых колебаний. Поэтому характер взаимодействия между атомами халькогена в обоих направлениях, безусловно, будет одинаковым, т.е. ван-дер-ваальсовым.

При описании слабого взаимодействия между атомами халькогена из различных структурных элементов естественно ограничиться взаимодействием ближайших соседей. Ковалентное взаимодействие между атомами переходного металла и халькогена также является короткодействующим, поэтому все межатомные взаимодействия вдоль оси c совершенно адекватно описываются как взаимодействие ближайших соседей.

Как обычно, уравнения гармонических колебаний атомов кристалла запишем в виде

$$m(\mathbf{r})\omega^2 u_i(\mathbf{r}) = \sum_{k, \mathbf{r}'} \Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') u_k(\mathbf{r}'). \quad (1)$$

Здесь ω — частота собственных колебаний решетки; $m(\mathbf{r})$ — масса атома, расположенного в узле с радиус-вектором \mathbf{r} ; $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ — вектор смещения атома из положения равновесия (\mathbf{r}); $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — матрица силовых постоянных, описывающая взаимодействие атомов, расположенных в узлах с радиус-векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' ,

$$\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_i(\mathbf{r}) \partial u_k(\mathbf{r}')}$$

(U — потенциальная энергия кристаллической решетки) в идеальном кристалле $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \Phi_{ik}(\Delta)$.

Упругие модули кристалла связаны с его структурой и матрицей силовых постоянных следующими соотношениями (см., например, [18]):

$$\begin{cases} c_{iklm} = b_{imkl} + b_{kmil} + b_{lmki}, \\ b_{iklm} = -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \Phi_{ik}(\Delta) \Delta_l \Delta_m, \end{cases} \quad (2)$$

здесь V_0 — удельный объем, приходящийся на один атом. Отсюда следует, что при описании межслоевого взаимодействия как взаимодействия ближайших соседей, «трехмерные» упругие модули c_{iklm} можно впол-

не корректно определить уже для одного изолированного трехслойного структурного элемента. Хорошая скальваемость кристаллов дихалькогенидов переходных металлов в направлении вдоль слоев и практически полное отсутствие при этом поверхностной релаксации или реконструкции свидетельствует о ненапряженности поверхности каждого из трехслойных структурных элементов. Поэтому изгибная жесткость такого элемента может быть описана как изгибная жесткость тонкой пластины гексагонального кристалла со свободной поверхностью, полученная в рамках теории упругости [19].

Закон дисперсии упругой волны, поляризованной в перпендикулярном к слоям направлении $\omega_{T\perp}(\mathbf{k})$, может быть представлен в виде

$$\omega_{T\perp}^2(k) \approx \frac{C_{44}}{\rho} k^2 + \kappa^2 k^4, \quad (3)$$

где C_{ik} — тензор упругих модулей в фойгтовском представлении; ρ — плотность вещества, а *изгибная жесткость* κ также выражается через упругие модули и плотность:

$$\kappa^2 = \frac{h^2}{12\rho} \left(\tilde{C}_{11} - \frac{\tilde{C}_{13}^2}{\tilde{C}_{33}} \right), \quad (4)$$

символы с тильдой — упругие модули, при вычислении которых по формулам (2) следует приравнять нулю ван-дер-ваальсово взаимодействие между различными трехслойными структурными элементами. Однако вклад данного взаимодействия в упругие модули оказывается порядка погрешности эксперимента и на практике разницей между C_{ik} и \tilde{C}_{ik} можно пренебречь.

Из пяти упругих модулей диселенида ниобия четыре надежно определены из экспериментов по измерению скоростей звука вдоль высокосимметричных направлений (см. табл. 1).

Таблица 1. Упругие модули диселенида ниобия (литературные данные [20,21])

C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{44}	C_{13}
10^{11} дин/см^2				
19,4	9,1	4,2	1,8	—

На рис. 1 приведены законы дисперсии низкочастотных мод NbSe_2 , полученные нейтронографически в [22]. Для случая, когда волновой вектор \mathbf{k} лежит в базисной плоскости, отчетливо видно характерное квазиизгибное искривление дисперсионной кривой — акустической ветви, поляризованной вдоль оси c^* .

* Следует отметить, что в [21,22] эксперименты проводили при температурах выше температуры перехода в состояние с волновой зарядовой плотности, при котором межатомное взаимодействие и упругие модули могут существенно измениться.

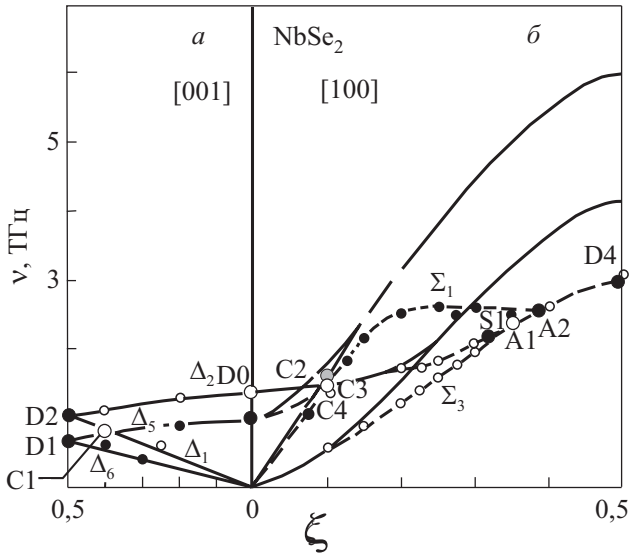


Рис. 1. Дисперсионные кривые низкочастотных мод NbSe_2 [22]. Частота $\nu \equiv \omega/2\pi$. Приведенный волновой вектор ζ равен $ck/(2\pi)$ для направления [001] (а) и $ak\sqrt{3}/4\pi$ для направления [100] (б).

Исходя из вышеприведенных данных, по экспериментальным точкам на этой кривой с помощью (3) и (4) можно определить изгибную жесткость $k \approx 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} \approx C_{44}$. Таким образом, взаимодействие Nb–Se можно считать чисто центральным.

Как видно на рис. 1, фоннный спектр диселенида ниобия содержит низкочастотные оптические моды Δ_2 и Δ_5 . Они обусловлены слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между трехслойными структурными элементами данного соединения. Если волновой вектор \mathbf{k} направлен вдоль базисной плоскости \mathbf{ab} , данные малодисперсионные оптические ветви (медленные фононы) пересекаются с быстро распространяющимися акустическими (точки c_2, c_3, c_4, s_1, A_1 и A_2). Причем, пересечение Δ_2 и Δ_5 с акустической модой, поляризованной вдоль оси \mathbf{c} , обусловлено изгибной жесткостью слоев NbSe_2 . Каждое из таких пересечений, а также точки пересечения дисперсионных кривых с границами первой зоны Бриллюэна (точки D_1, D_2 и D_4), а также играющие роль особенностей Ван Хофа значения мод Δ_2 и Δ_5 в Γ -точке (D_0 и D_3) может приводить к скачкообразному изменению групповой скорости акустических фононов.

В [23,24] установлена связь эффектов, связанных со взаимодействием быстро распространяющихся квазичастиц (в данном случае — акустических фононов) и квазичастиц более медленных (в данном случае — малодисперсионных оптических мод), с предельной Иоффе–Регеля, и показано, что такие иоффе-регелевские кроссоверы (ИРК) приводят к образованию характерных особенностей на фоннной плотности, вид которых аналогичен виду первой особенности

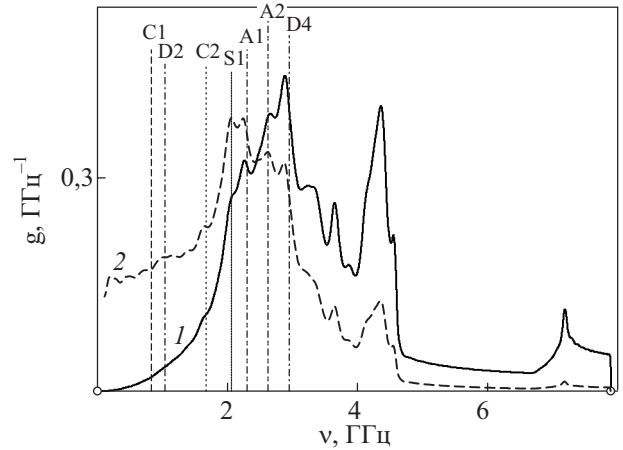


Рис. 2. Фоннная плотность состояний g NbSe_2 (сплошная линия) и ее отношение к квадрату частоты (штриховая линия).

Ван Хофа в кристаллически упорядоченных системах (см., например, [18]).

На рис. 2 приведена фоннная плотность состояний рассматриваемого соединения, а на рис. 3 — спектральные плотности, порожденные смещениями ато-

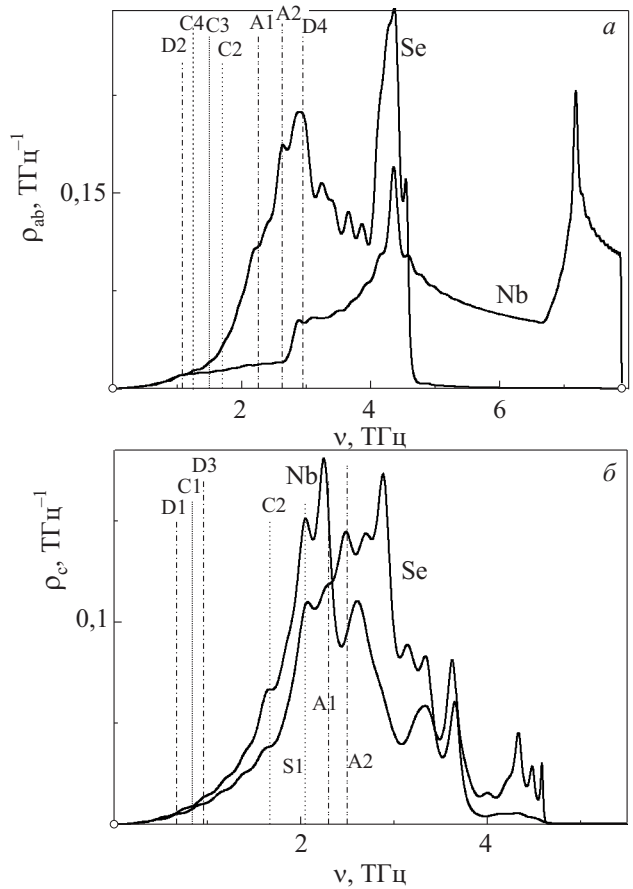


Рис. 3. Спектральные плотности ρ , порожденные смещениями атомов ниобия и селена вдоль базисной плоскости \mathbf{ab} (а) и вдоль оси \mathbf{c} (б).

мов ниобия и селена вдоль базисной плоскости **ab** и оси **c**. Видно хорошее соответствие каждого из вышеперечисленных пересечений акустических мод с малодисперсионными оптическими ветвями с изломами и пиками на фононной плотности состояний и спектральных плотностях. Отметим, что данные спектральные плотности вычисляли методом \mathcal{J} -матриц [25–28] без нахождения законов дисперсии, т.е. совершенно независимо от [22]. Любопытно, что в точке $c1$, пересечение моды Δ_5 с продольной акустической ветвью, поляризованной вдоль оси **c**, и точке $D0$ (дно оптической моды Δ_2) групповая скорость фононов не испытывает скачка и не меняет знак. Поэтому в данной точке на фононной плотности состояний и спектральных плотностях нет ни пика, ни излома. Нетипичное поведение в точке $D0$ обусловлено сильным взаимодействием моды Δ_2 с продольной акустической модой, поляризованной в базисной плоскости вблизи точки их пересечения (точка $c3$).

Многочисленные кроссоверы, присущие низкочастотным колебательным модам в $NbSe_2$, существенно замедляют акустические фононы и обуславливают более быстрый рост теплоемкости с температурой. Это, в частности, отчетливо проявляется как достаточно острый изкотемпературный минимум на температурной зависимости дебаевской температуры [29].

3. Сильно анизотропные слоистые кристаллы, состоящие из слабо взаимодействующих друг с другом монослоев

В сильно анизотропных кристаллических решетках, состоящих из слабосвязанных между собой монослоев, особенно столь сильно анизотропных, как, например, квазидвумерная решетка графита, центральное взаимодействие между атомами оказывается недостаточным для обеспечения стабильности кристаллической структуры. В графите упругие модули, связанные со смещениями вдоль оси **c** (направления слабой связи) и определяющие скорости звука, распространяющегося или поляризованного вдоль кристаллографического направления $[001]$ (т.е. C_{33} , C_{44}), а также упругий модуль C_{13} в 30–300 раз меньше упругих модулей C_{11} и C_{66} , определяющих скорости звука, распространяющегося и поляризованного в базисных плоскостях (см. табл. 2).

Таблица 2. Упругие модули графита (литературные данные)

Источник	C_{11}	$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$	C_{33}	C_{44}	C_{13}
10^{11} дин/см ²					
[20]	106	44	3,7	0,02–0,04	1,5
[30]	106±2	44±2	3,65±0,1	0,4±0,04	—

Если бы для всех кристаллографических направлений фононный спектр таких сильно анизотропных слоистых кристаллов, как графит при низких частотах имел бы звуковой характер, то среднеквадратичные смещения атомов в перпендикулярном к слоям направлении уже при низких температурах приобрели бы значения, превышающие критерий Линдемана, который характеризует температуру плавления кристалла. При этом температура плавления того же графита оказалась бы много ниже его дебаевской температуры и даже в гораздо большей степени, чем это имеет место для криоцисталлов. Поэтому уже сам факт существования твердого графита при комнатных температурах свидетельствует о том, что атомные колебания вдоль направления оси **c** существенным образом определяются возвращающими силами, которые действуют на атом со стороны других атомов, лежащих в одном с ним слое. Эти возвращающие силы обусловлены, естественно, нецентральным межатомным взаимодействием и свидетельствуют о наличии упругих напряжений в графеновых слоях, которые формируют кристаллическую решетку графита.

Сразу отметим, что право рассматривать как плоский каждый из слоев, формирующих сильно анизотропный слоистый кристалл, означает, что в кристалле выполняется условие

$$\sigma_{iz}n_z = 0 \quad (5)$$

(σ_{ik} — тензор упругих напряжений; координату z выбираем вдоль оси **c**, координаты x и y — в базисной плоскости). В рассматриваемом случае (5) совпадает с условиями перехода от микро- к макроскопическому описанию колебаний атомов в кристалле — условием симметрии фойгтовской матрицы C_{ik} (или симметрии тензора c_{iklm} относительно перестановки пары индексов). Именно выполнение данного условия обеспечивает обращение в нуль первого члена разложения собственной частоты поляризованных вдоль кристаллографического направления **c** колебаний по степеням волнового числа k (модуля волнового вектора), т.е. квазиизгибный характер поляризованных вдоль направления **c** колебаний, обусловленных нецентральными силами взаимодействия с атомами того же слоя.

В длинноволновой области закон дисперсии в поперечной фононной моде сильно анизотропного слоистого кристалла, которая обращается в нуль при $k=0$ и соответствует колебаниям, распространяющимся в плоскости **ab** и поляризованным вдоль оси **c**, будет иметь вид (3), что и видно в нейтронографическом эксперименте [30] (мода TA_{\perp}) на рис. 4 [30]).

Определим связь изгибной жесткости k с силовыми константами, которые описывают нецентральное межатомное взаимодействие атомов углерода. В уравнениях гармонических колебаний атомов кристалла

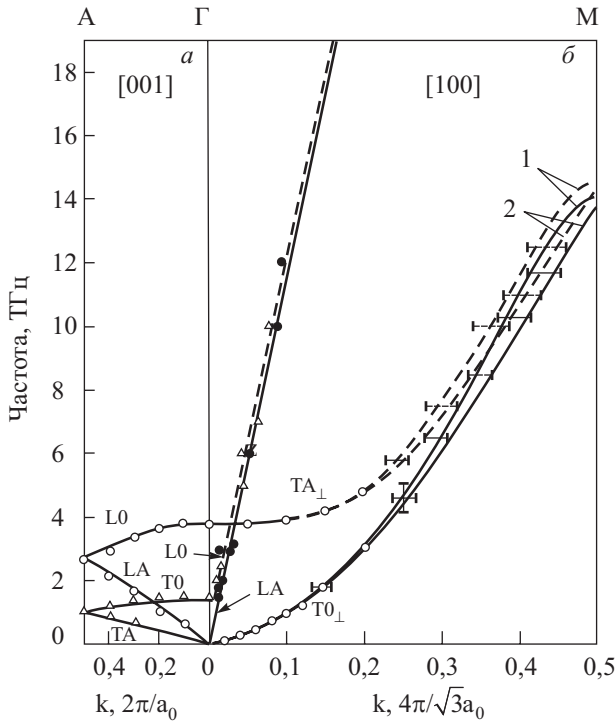


Рис. 4. Дисперсионные кривые графита [30], для \mathbf{q} в направлении: [100] (1), [110] (2).

(1) при описании внутрислоевого взаимодействия будем учитывать взаимодействие первых, вторых и третьих соседей как центральное, так и нецентральное. Поскольку в рассматриваемых нами слоистых кристаллических решетках координата z и координаты базисной плоскости x, y преобразуются по разным неприводимым представлениям точечной группы симметрии кристалла, матрицы силовых постоянных $\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \Phi_{ik}(\Delta)$ можно записать в виде

$$\Phi_{ik}(\Delta) = -(1 - \delta_{iz}\delta_{kz}) \left[\alpha(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} + \beta_x(\Delta) \delta_{ik} \right] - \beta_z(\Delta) \delta_{iz} \delta_{kz}. \quad (6)$$

При описании слабого межслоевого взаимодействия естественно ограничиться взаимодействием атомов из ближайших друг к другу слоев (часто — просто взаимодействием ближайших соседей). Слабое межслоевое взаимодействие является, как правило, ван-дер-ваальсовым и описывается парным изотропным потенциалом ($\varphi(\Delta) = \varphi(\Delta)$). Следовательно, матрицы силовых постоянных, описывающие это взаимодействие, можно представить в виде

$$\Phi_{ik}(\Delta) = -\gamma(\Delta) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} - \beta(\Delta) \delta_{ik}. \quad (7)$$

В (6), (7) параметры $\alpha(\Delta)$ и $\gamma(\Delta)$ описывают центральное, а параметры $\beta(\Delta)$ — нецентральное взаимо-

действие между атомами. В (7) параметр $\beta(\Delta) = \varphi'(\Delta)/\Delta$, а параметр $\gamma(\Delta) = \varphi''(\Delta) - \beta(\Delta)$.

Определим законы дисперсии фононных мод, поляризованных вдоль оси c и распространяющихся вдоль базисной плоскости. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся типы сильно анизотропных слоистых решеток: тетрагональную, гексагональную плотно упакованную (ГПУ) и решетку графита.

3.1. Изгибные колебания в тетрагональном объемноцентрированном слоистом кристалле

Рассмотрим тетрагональную объемноцентрированную кристаллическую решетку. Элементарная ячейка содержит один атом, и векторы Браве $\mathbf{r}_1 = a(1; 0; 0)$, $\mathbf{r}_2 = a(0; 1; 0)$ и $\mathbf{r}_3 = a/2(1; 1; \varepsilon)$ задают координаты ближайших соседей.

Подставим в уравнение (1) выражения для силовых матриц (6) и (7), после фурье-преобразования находящихся в обеих частях уравнения периодических функций $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, где $\mathbf{R} = \sum_i n_i \mathbf{r}_i$; \mathbf{r}_i —

векторы Браве $i = 1, 2, 3$, n_i — целые числа, получим следующее дисперсионное уравнение, определяющее квадраты собственных частот

$$|D_{ik}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k}) \delta_{ik}| = 0. \quad (8)$$

Поскольку нас будут интересовать только колебания, поляризованные вдоль оси c , т.е. оси аппликат в выбранной нами системе координат, приведем выражения только для величин $D_{iz}(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} D_{xz}(\mathbf{k}) &= 8 \frac{\gamma\varepsilon}{m} \sin \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \sin \frac{a\varepsilon k_z}{2}; \\ D_{yz}(\mathbf{k}) &= 8 \frac{\gamma\varepsilon}{m} \sin \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \sin \frac{a\varepsilon k_z}{2}; \\ D_{zz}(\mathbf{k}) &= 4 \frac{\beta_{1z}}{m} \left(\sin^2 \frac{ak_x}{2} + \sin^2 \frac{ak_y}{2} \right) + \\ &+ 4 \frac{\beta_{2z}}{m} (1 - \cos ak_x \cos ak_y) + 4 \frac{\beta_{3z}}{m} (\sin^2 ak_x + \sin^2 ak_y) + \\ &+ 8 \frac{\gamma\varepsilon^2 + \beta}{m} \left(1 - \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \cos a\varepsilon \frac{k_z}{2} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, если волна распространяется в базисной плоскости $D_{xz}(\mathbf{k}) = D_{yz}(\mathbf{k}) = 0$, то закон дисперсии колебаний, поляризованных вдоль оси c , имеет вид $\omega^2(\mathbf{k}) = D_{zz}(\mathbf{k})$.

Связь упругих модулей кристалла с его структурой и силовыми постоянными определяется соотношениями (2), где удельный объем одного атома $V_0 = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1, [\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3]) = \frac{1}{2}a^3\varepsilon$. Если произвести соответствующий расчет с помощью матриц силовых постоянных (6) и (7), то условие симметрии тензора

упругих модулей относительно перестановки пар индексов приводит к следующему соотношению:

$$\beta_{1z} + 2\beta_{2z} + 4\beta_{3z} = (\varepsilon^2 - 1)\beta, \quad (10)$$

с учетом которого отличные от нуля упругие модули кристалла имеют вид

$$\begin{aligned} C_{11} = C_{22} &= \frac{2}{a\varepsilon} [\alpha_1 + \alpha_2 + 4\alpha_3 + \beta_{1x} + 2\beta_{2x} + 4\beta_{3x} + \gamma + \beta]; \\ C_{12} &= \frac{2}{a\varepsilon} [\alpha_2 - \beta_{1x} - 2\beta_{2x} - 4\beta_{3x} + \gamma - \beta]; \\ C_{66} &= \frac{2}{a\varepsilon} [\alpha_2 + \beta_{1x} + 2\beta_{2x} + 4\beta_{3x} + \gamma + \beta]; \\ C_{13} = C_{23} &= \frac{2\varepsilon}{a} [\gamma - \beta]; \quad C_{44} = C_{55} = \frac{2\varepsilon}{a} [\gamma + \beta]; \\ C_{33} &= \frac{2\varepsilon}{a} [\gamma\varepsilon^2 + \beta]. \end{aligned} \quad (11)$$

Требование вещественности скоростей звука вдоль всех кристаллографических направлений приводит к соотношениям $\gamma > 0$ и $-\gamma < \beta < \gamma$. В сильно анизотропном слоистом кристалле $\gamma, \beta \ll \alpha_1$, но, вообще говоря, могут быть одного порядка (и даже больше) остальных параметров, описывающих внутрислоевое взаимодействие. Однако при стремлении $\gamma \rightarrow 0$ (а при этом и параметр β должен стремиться к нулю) устойчивость кристаллической решетки определяется нецентральными внутрислоевыми взаимодействиями, обуславливающими возвращающую силу, которая действует на атом со стороны атомов одного с ним слоя и направлена вдоль оси c . С учетом (10) перепишем закон дисперсии колебаний, поляризованных нормально к слоям и распространяющихся в плоскости слоя в виде

$$\begin{aligned} \omega_{T\perp}^2(\mathbf{k}) &= \frac{16(\gamma + \beta)\varepsilon^2}{m} (\eta^2 + \zeta^2) - \frac{16\beta(\varepsilon^2 - 1)}{m} (\eta^4 + \zeta^4) - \\ &- \frac{4\beta(\varepsilon^2 - 1) - \beta_{1z} - 2\beta_{2z}}{m} (\eta^2 + \zeta^2 - \eta^4 - \zeta^4)^2 + \\ &+ \frac{128\beta(\varepsilon^2 - 1) - \beta_{1z} - 4\beta_{2z}}{m} \eta^2 \zeta^2 (1 - \eta^2)(1 - \zeta^2) - \\ &- \frac{32(\gamma\varepsilon^2 - \beta)}{m} \eta^2 \zeta^2, \end{aligned} \quad (12)$$

где введены обозначения $\eta \equiv \sin(ak_x)/4$ и $\zeta \equiv \sin(ak_y)/4$.

В длинноволновом пределе $\mathbf{k} \rightarrow 0$ сохраним члены $\sim k^2$ с коэффициентами $\sim \gamma, \beta$ и члены $\sim k^4$ в остальных случаях. В результате получим:

$$\begin{aligned} \omega_{T\perp}^2(\mathbf{k}) &= \frac{(\gamma + \beta)\varepsilon^2}{m} (ak)^2 + \\ &+ \frac{\beta_{1z} + 2\beta_{2z}}{m} \left(\frac{ak}{2}\right)^4 - \frac{8(\beta_{1z} + 4\beta_{2z})}{m} \left(\frac{a}{2}\right)^4 k_x^2 k_y^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Так как $m \equiv \rho V_0$, с учетом (11) закон дисперсии длинноволновых колебаний, поляризованных перпендикулярно к слоям и распространяющихся в плоскости слоев, примет вид, аналогичный (3), где

$$\kappa^2 = -\left(\frac{a}{2}\right)^4 \frac{\beta_{1z} + 2\beta_{2z} + 2(\beta_{1z} + 4\beta_{2z}) \sin^2 2\phi}{m}, \quad (14)$$

где ϕ — полярный угол в базисной плоскости, отсчитываемый, как обычно, от оси абсцисс в направлении против часовой стрелки.

Изгибная жесткость анизотропна в плоскости слоя, так как симметрия четвертого порядка недостаточна для обеспечения изотропии упругих свойств. Если ограничиться взаимодействием только вторых соседей в базисной плоскости, то первое — «изотропное» слагаемое в (14), как видно из (10), обратится в нуль. В этом случае выражение для изгибной жесткости монослоя совпадет с полученным в [32].

3.2. Изгибные колебания в слоистом кристалле с гексагональной плотноупакованной решеткой

Гексагональная плотноупакованная (ГПУ) кристаллическая решетка состоит из двухатомных элементарных ячеек, причем атомы разных подрешеток расположены в разных слоях. Поэтому если межслоевое взаимодействие много слабее внутрислоевого, в фоновом спектре такого кристалла будут присутствовать низкочастотные оптические моды.

Векторы Браве $\mathbf{r}_1 = a(1/2; \sqrt{3}/2; 0)$ и $\mathbf{r}_2 = a(1/2; -\sqrt{3}/2; 0)$ задают расположение ближайших соседей в базисной плоскости, а вектор $\mathbf{r}_3 = c(0; 0; 1) = a\varepsilon\sqrt{8/3}(0; 0; 1)$ — период решетки вдоль оси c .

Дисперсионное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} \hat{D}_0(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})\hat{I} & \hat{D}_\perp(\mathbf{k}) \\ \hat{D}_\perp^*(\mathbf{k}) & \hat{D}_0(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})\hat{I} \end{vmatrix} = 0, \quad (15)$$

где $\hat{D}_0(\mathbf{k})$ и $\hat{D}_\perp(\mathbf{k})$ матрицы 3×3 , получаемые фурье-преобразованием силовых матриц (6) и (7) соответственно, \hat{I} — единичный оператор, символом $*$, как обычно, обозначено комплексное сопряжение.

Поскольку, как и предыдущем случае, нас будут интересовать только колебания, поляризованные вдоль оси c , приведем явный вид только матричных элементов $(D_0)_{iz}(\mathbf{k})$ и $(D_\perp)_{iz}(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} (D_0)_{xz}(\mathbf{k}) &= (D_0)_{yz}(\mathbf{k}) = 0; \\ (D_0)_{zz}(\mathbf{k}) &= 4 \left\{ \frac{\beta_{1z}}{m} \left[6\sin^2 \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{4} \right) + 2\sin^2 \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{4} \right) - \right. \right. \\ &- 4\sin^4 \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{4} \right) - 4\sin^2 \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{4} \right) \sin^2 \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{4} \right) \left. \right\} + \\ &+ \frac{\beta_{2z}}{m} \left[6\sin^2 \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{4} \right) + 2\sin^2 \left(3\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{4} \right) - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -4\sin^4\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{4}\right) - 4\sin^2\left(3\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{4}\right) \sin^2\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{4}\right) \Big] + \\
 & + \frac{\beta_{3z}}{m} \left[6\sin^2\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right) + 2\sin^2\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{2}\right) - 4\sin^4\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right) - \right. \\
 & \left. - 4\sin^2\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right) \sin^2\left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{2}\right) \right] \Big] + \frac{4\gamma\epsilon^2 + \beta}{m}; \quad (16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (D_{\perp})_{xz}(\mathbf{k}) &= \frac{\gamma\epsilon}{m\sqrt{6}}(1 - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_3})(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_2}); \\
 (D_{\perp})_{yz}(\mathbf{k}) &= \frac{\gamma\epsilon\sqrt{2}}{6m}(1 - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_3})(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_2} - 2); \\
 (D_{\perp})_{zz}(\mathbf{k}) &= -\left(\frac{2}{3} \frac{\gamma\epsilon^2}{m} + \frac{\beta}{m}\right)(1 + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_3})(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_2} + 2). \quad (17)
 \end{aligned}$$

Из (17) и (16) видно, что если вектор \mathbf{k} лежит в базисной плоскости (т.е. $\mathbf{k}\mathbf{r}_3 = 0$), то $(D_{\perp})_{xz} = (D_{\perp})_{yz} = 0$, и колебательные моды, поляризованные вдоль оси c , отщепляются. Следовательно,

$$\begin{cases} \omega_{TA_{\perp}} = (D_0)_{zz}(\mathbf{k}) - |(D_{\perp})_{zz}(\mathbf{k})|; \\ \omega_{TO_{\perp}} = (D_0)_{zz}(\mathbf{k}) + |(D_{\perp})_{zz}(\mathbf{k})|, \end{cases} \quad (18)$$

где $|(D_{\perp})_{zz}(\mathbf{k})| \equiv \sqrt{(D_{\perp})_{zz}(\mathbf{k})(D_{\perp})_{zz}^*(\mathbf{k})}$.

Элементы фойгтовской матрицы для рассматриваемой модели имеют вид

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= C_{22} = \\
 &= \frac{1}{4\sqrt{2}a\epsilon} [9\alpha_1 + 27\alpha_2 + 4(9\alpha_3 + 3\beta_{1x} + 9\beta_{2x} + 12\beta_{3x} + \beta) + \gamma]; \\
 C_{12} &= \frac{1}{12\sqrt{2}a\epsilon} [9\alpha_1 + 27\alpha_2 + 12(3\alpha_3 - 3\beta_{1x} - 9\beta_{2x} - 12\beta_{3x} - \beta) + \gamma]; \\
 C_{66} &= \frac{1}{12\sqrt{2}a\epsilon} \{9[\alpha_1 + 3\alpha_2 + 4(3\alpha_3 + \beta_{1x} + 3\beta_{2x} + 4\beta_{3x})] + 12\beta + \gamma\}; \\
 C_{13} &= C_{23} = \frac{\sqrt{2}\epsilon}{3a} [\gamma - 6\beta]; \quad C_{44} = C_{55} = \frac{\sqrt{2}\epsilon}{3a} [\gamma + 6\beta]; \\
 C_{33} &= \frac{2\sqrt{2}\epsilon}{3a} [2\gamma\epsilon^2 + 3\beta], \quad (19)
 \end{aligned}$$

откуда следует, что $|\beta| < |\gamma|/6$, а условие симметрии тензора C_{ik} приводит к соотношению

$$\beta_{1z} + 3\beta_{2z} + 4\beta_{3z} = \beta \frac{4\epsilon^2 - 1}{3}. \quad (20)$$

С учетом (20) в длинноволновом пределе для акустической моды, поляризованной вдоль оси c и распространяющейся в базисной плоскости, получаем соотношение, полностью аналогичное (3), где для величины изгибной жесткости слоев можно записать

$$\kappa^2 = \frac{3a^4}{2m} (\beta_{1z} + \beta_{2z}). \quad (21)$$

В отличие от случая кристалла тетрагональной симметрии, изгибная жесткость (21) изотропна, так как для каждого отдельно взятого монослоя ось c является осью симметрии шестого порядка.

Если при описании внутрислоевого взаимодействия ограничиться учетом взаимодействия только первых и вторых соседей, выражение для изгибной жесткости слоев примет вид: $\kappa = a^2 \sqrt{\beta_{1z}} / m$.

3.3. Изгибная жесткость графеновых монослоев

Сильно анизотропный слоистый кристалл графита состоит из так называемых *графеновых* монослоев, атомы которых образуют правильные шестиугольники. Такая двумерная решетка является сложной, сформированной двумя плотно упакованными $2D$ -треугольными подрешетками, причем атомы одной из них расположены в центрах тяжести треугольников другой подрешетки. Векторы Браве, лежащие в базисной плоскости, могут быть выбраны как $\mathbf{r}_1 = a_0(\sqrt{3}/2; 1/2; 0)$ и $\mathbf{r}_2 = a_0(\sqrt{3}/2; -1/2; 0)$ (см. рис. 5), параметр $a_0 \approx 2,45 \text{ \AA}$. Период решетки вдоль оси c равен удвоенному межслоевому расстоянию — $\mathbf{r}_3 = c(0; 0; 1)$, параметр $c \approx 6,7 \text{ \AA}$. Таким образом, элементарная ячейка графита содержит четыре атома.

Как хорошо видно на рис. 5, атомы разных подрешеток из базисной плоскости по-разному расположены по отношению к атомам соседних плоскостей и, следовательно, по-разному с ними взаимодействуют. Соответственно, атомы разных подрешеток одного графенового монослоя, находящегося в решетке гра-

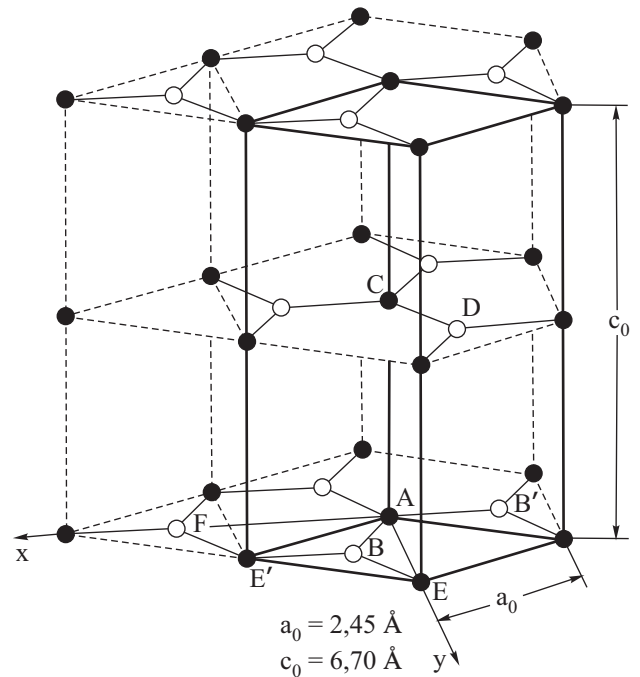


Рис. 5. Структура решетки графита [30].

фита, физически неэквивалентны — будут отличаться друг от друга соответствующие этим атомам локальные функции Грина и определяемые ими колебательные характеристики, например, такие как среднеквадратичные смещения этих атомов вдоль различных кристаллографических направлений.

Изгибная жесткость плоских графеновых монослоев, которая обеспечивает характерное искривление дисперсионной кривой на рис. 5, не зависит от межслоевого взаимодействия и может быть определена из рассмотрения только одного изолированного графенового монослоя. В этом случае дисперсионное уравнение можно записать как

$$\begin{vmatrix} \hat{D}_{11}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})\hat{I} & \hat{D}_{12}(\mathbf{k}) \\ \hat{D}_{12}^*(\mathbf{k}) & \hat{D}_{22}(\mathbf{k}) - \omega^2(\mathbf{k})\hat{I} \end{vmatrix} = 0. \quad (22)$$

Все входящие в (22) трехмерные матрицы $\hat{D}_{11}(\mathbf{k})$, $\hat{D}_{22}(\mathbf{k})$ и $\hat{D}_{12}(\mathbf{k})$ получаются фурье-преобразованием матриц (6), поэтому все их элементы xz и yz равны нулю, и изгибные моды (акустическая — TA_{\perp} и оптическая — TO_{\perp}) отщепляются. В отдельном графеновом монослое атомы различных подрешеток физически эквивалентны ($\hat{D}_{11}(\mathbf{k}) = \hat{D}_{22}(\mathbf{k})$), и для законов дисперсии изгибных мод справедливы выражения, полностью аналогичные (18), с заменой $(D_0)_{zz}(\mathbf{k})$ на $(D_{11})_{zz}(\mathbf{k})$ и $(D_{\perp})_{zz}(\mathbf{k})$ на $(D_{12})_{zz}(\mathbf{k})$.

Динамические матрицы имеют вид

$$\begin{aligned} (D_{11})_{zz}(\mathbf{k}) &= 3 \frac{\beta_{1z} + \beta_{3z}}{m} + 4 \frac{\beta_{2z}}{m} \left\{ 2 - \cos \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{2} \right) \times \right. \\ &\times \left. \left[\cos \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \right) + \cos \left(\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{2} \right) \right] \right\}; \quad (23) \\ (D_{12})_{zz}(\mathbf{k}) &= \frac{\beta_{1z}}{m} (1 + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2}) + \\ &+ \frac{\beta_{3z}}{m} [e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)} + 2 \cos \mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]. \end{aligned}$$

Условие симметрии тензора упругих модулей относительно перестановки пары индексов в рассматриваемом нами случае приводит к соотношению $\beta_{1z} + 6\beta_{2z} + 4\beta_{3z} = 0$. С его учетом в длинноволновом пределе из (22) и (23) следует

$$\omega_{TA_{\perp}} \approx \kappa k^2; \quad \kappa = \left(\frac{a}{8} \right)^2 \sqrt{\frac{\beta_{1z}^2 - 36\beta_{2z}^2}{m(\beta_{1z} - 2\beta_{2z})}}. \quad (24)$$

Отметим, что если при описании внутрислоевого взаимодействия ограничиться только взаимодействием первых и вторых соседей, то $\beta_{1z} + 6\beta_{2z} = 0$, а следовательно, и изгибная жесткость обратится в нуль, в то время как на рис. 5 отчетливо видно, что данная характеристика графеновых слоев заметно отлична от нуля. Поэтому для адекватного анализа на микроскопическом

уровне колебательных характеристик графита при описании внутрислоевого взаимодействия следует учитывать взаимодействие, как минимум, первых–третьих соседей.

4. Выводы

В настоящей работе на микроскопическом уровне проанализированы причины, обуславливающие изгибную жесткость в базисных плоскостях сильно анизотропных слоистых кристаллов, состоящих как из слабозадействующих между собой монослоев (как, например, графит), так и сформированных слабосвязанными друг с другом структурными элементами, состоящими из нескольких монослоев, связь между которыми не мала (например, дихалькогениды переходных металлов).

Для систем типа дихалькогенидов переходных металлов показана применимость описания изгибной жесткости слоев в рамках теории упругости. Показано, что квазиизгибный вклад в акустическую моду, поляризованную поперек слоев, приводит к пересечениям этой моды с низколежащими оптическими ветвями (кроссоверы Иоффе–Регеля). Это приводит к дополнительной дисперсии акустических фононов и проявляется на фононной плотности состояний в виде заметных сингулярностей, аналогичных по природе и форме первой особенности Ван Хофа.

Показано, что изгибная жесткость монослоя, естественно, не обращается в нуль, как утверждалось в работе [33]. Получены выражения, связывающие изгибную жесткость в квазидвумерных кристаллах, состоящих из слабосвязанных монослоев, с силовыми постоянными, описывающими нецентральное внутрислоевое межатомное взаимодействие. Для адекватного описания изгибной жесткости в таких структурах необходимо учитывать взаимодействие не менее двух, а в случае графита или графена — не менее трех координационных сфер.

Авторы благодарны В.В. Еременко за постоянное внимание к работе, ценные замечания, помощь и поддержку. Работа частично поддержана Грантами №23/07-Н НАН Украины и №4119 УНТЦ. Ю.А. Косевич благодарит за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований, Грант №08-03-00420.

1. Р.Ф. Керл, *УФН* **168**, 331 (1998).
2. Г. Крото, *УФН* **168**, 343 (1998)
3. Р.Е. Смолли, *УФН* **168**, 323 (1998)
4. А.В. Елецкий, *УФН* **177**, 233 (2007).
5. M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
6. R. Clarke and C. Uher, *Adv. Phys.* **33**, 469, (1984).
7. I.I. Mazzin and S.L. Molodtsov, *Phys. Rev.* **B72**, 172504 (2005).

8. D.T. Morelli and C. Uher, *Phys. Rev.* **B30**, 1080 (1984).
9. A. Akrap, T. Weller, M. Ellerby, S.S. Saxena, G. Csanyi, and L. Forro, *Phys. Rev.* **B76**, 045426 (2007).
10. T.E. Weller, M. Ellerby, S.S. Saxena, R.P. Smith, and N.T. Skipper, *Nat. Phys.* **1**, 39 (2005).
11. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Diang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, *Nature (London)* **438**, 197 (2005).
12. В.В. Тарасов, *Журнал физической химии* **24**, 111 (1950).
13. И.М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **22**, 475 (1952).
14. Л.Н. Булаевский, *УФН* **120**, 259 (1976).
15. T. Tsuneta, T. Tushima, K. Inagaki, T. Shibayama, S. Tanda, S. Uji, M. Ahlskog, P. Hakonen, and M. Paa-lanen, *Current Appl. Phys.* **3(6)**, 473 (2003).
16. S. Brazovskii, P. Monceau, and N. Kirova, *J. Phys. IV France* **131**, 235 (2005).
17. D.H. Galvan, J.-H. Kim, M.B. Maple, and E. Adem, *Fullerene Sci. Technol.* **8**, 225 (2001).
18. А.М. Косевич, *Теория кристаллической решетки*, Изд-во Харьковского государственного университета, Харьков (1988).
19. Ю.А. Косевич, Е.С. Сыркин, *ФНТ* **9**, 1195 (1983).
20. Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, *УФН* **155**, 89 (1988).
21. D.E. Moncton, J.D. Axe, and F.J. Di Salvo, *Phys. Rev.* **B16**, 800 (1977).
22. N. Wakabayashi, H.G. Smith, and R. Shanks, *Phys. Lett.* **A50**, 367 (1974).
23. M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *Phys. Lett.* **A280**, 365 (2001).
24. M.I. Klinger and A.M. Kosevich, *Phys. Lett.* **A295**, 311 (2002).
25. В.И. Пересада, *Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1972).
26. В.И. Пересада, в сб.: *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968), с.172.
27. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975).
28. R. Haydock, in: *Solid State Physics*, v.35, H. Ehrenreich et al. (eds.), Academic Press, New York (1980), p. 129.
29. И.А. Господарев, В.И. Гришаев, А.В. Котляр, К.В. Кравченко, Е.В. Манжелей, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **34**, 829 (2008).
30. R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, *Phys. Rev.* **B5**, 4951 (1972).
31. O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, and T. Weng *J. Appl. Phys.* **41**, 3373 (1970).
32. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **9**, 535 (1983).
33. Е.А. Иванова, А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов, *Доклады РАН* **385**, 494 (2002).

Flexural rigidity of layers and its effect on vibrational characteristics of highly anisotropic layered crystals

E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, K.V. Kravchenko, A.V. Yremenko, B.Ya. Kantor, and Yu.A. Kosevich

The causes for flexural rigidity of layers in highly anisotropic layered crystal are explored. The study concerns the structures which consist of weakly connected monoatomic layers (in particular, graphite) and those which are generated by weakly connected structural elements composed of several monolayers with a stronger interlamellar bond (e.g. dichalcogenides of transition metals). The influence of flexural rigidity on the phonon spectra of the above compounds, resulting in a «quasi-flexural» curvature of the dispersion curves of the phonon modes polarized normally to the layers and the specific features of the state phonon densities caused by the intersection of quasi-flexural vibrational branches and low-frequency optical modes, are analyzed.

PACS: **63.20.-e** Phonons in crystal lattice.

Keywords: phonon spectrum, phonon dispersion law, flexural rigidity, quasi-two-dimensional crystals, graphen, graphite, dichalcogenides of transition metals.