

УДК 538.9: 548.5.01

© 1990

ТЕОРИЯ ДЛИННОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ MX_2 НА ОСНОВЕ АЛЬТЕРНИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ANNNI.

Е. Д. Белокопос, А. Ю. Гаевский, О. А. Мусиенко

Развита статистико-механическая теория длиннопериодических структур (ДС) в слоистых кристаллах MX_2 дигалогенидов и дихалькогенидов, построенных из трех-слойных сэндвичей. Учтены взаимодействия между ближайшими и следующими за ближайшими сэндвичами и получен квазиспиновый гамильтониан, который отличается от известного гамильтониана модели ANNNI (Axial Next Nearest Neighbour Ising) наличием дополнительного слагаемого со знакопеременным взаимодействием между слоями (альтернированная модель ANNNI). Исследовано основное состояние предложенной модели и показано, что знакопеременное взаимодействие объясняет существование равновесной фазы $\langle 13 \rangle$ ($12R$), а также политипных фаз, содержащих цифры 3, 2 и 1 в символах Жданова кристаллов PbI_2 и CdI_2 . Проведен микроскопический расчет «обменных» параметров квазиспинового гамильтониана с помощью модельных потенциалов межатомного взаимодействия.

К кристаллам MX_2 , в которых наблюдаются длиннопериодические структуры (ДС), относятся кристаллы дигалогенидов и дихалькогенидов металлов. В литературе различаются два типа структур с указанной химической формулой [^{1, 2}]: 1) структуры, построенные из «молекулярных» пакетов $X-M-X$ (сэндвичей) с октаэдрически координированными ионами металла (соединения CdI_2 , $CdBr_2$, PbI_2 , SnS_2 , $SnSe_2$ и др.); 2) структуры, построенные также из сэндвичей, но в которых ионы металла могут находиться в октаэдрических и тригональных призматических координациях (TaS_2 , $TaSe_2$, MoS_2 и др.). В данной работе рассматриваются структуры первого типа, которые представляют собой плотнейшую упаковку анионов X , в октаэдрических междуузлиях которой располагаются катионы M . Слои M являются также плотноупакованными и следуют через один слой X (рис. 1). Положение слоев M однозначно определяется соседними слоями X .

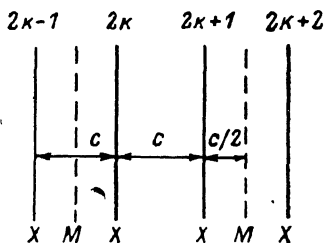


Рис. 1. Структура слоистого соединения MX_2 .

Различные способы укладки слоев X приводят к политипным, в том числе длиннопериодическим кристаллическим модификациям. Политипные структуры, построенные из совершенных плотноупакованных слоев, представляют собой пример соизмеримых ДС. В кристаллах MX_2 наблюдаются также несоизмеримые ДС — волны зарядовой плотности (ВЗП), с которыми связаны смещения атомов в плоскости слоев. ВЗП в слоистых кристаллах находят объяснение в рамках микроскопической теории [³], основанной на представлении о нестинге. Последовательной микроскопической теории политипных ДС в кристаллах MX_2 не существует.

В последнее время для построения теории политипных ДС с успехом используются различные модификации аксиальной модели Изинга с конкурирующими взаимодействиями [^{4, 5}]. Достоинство этих моделей заклю-

чается прежде всего в том, что они в принципе могут объяснить существование огромного числа политипных структур, встречаемых у ряда соединений (например, свыше 150 в CdI_2 , около 200 в ZnS), а также наборы цифр, которые появляются в обозначениях Жданова [1, 2] этих структур. В настоящей работе предлагается модель ДС, которая основана на гамильтониане типа ANNNI, дополненном знакопеременным взаимодействием. Этот гамильтониан отражает слоистую структуру соединений MX_2 и имеет микроскопическое обоснование. Энергии межатомных взаимодействий внутри одного сэндвича $\text{X}-\text{M}-\text{X}$ значительно превышают энергии взаимодействий атомов из различных сэндвичей. Однако если не учитывать взаимодействие сэндвичей вообще, то различные укладки атомных слоев (политипы) будут иметь одну и ту же энергию. Это вырождение снимается при учете слабых взаимодействий между слоями из различных сэндвичей. Чем больше радиус учитываемых взаимодействий, тем больше период равновесных структур, получаемых в результате снятия вырождения. В статье показано, что достаточно ограничиться учетом взаимодействия на расстояниях $\leq 3c$ (рис. 1), чтобы объяснить многообразие ДС, наблюдаемых в CdI_2 , PbI_2 , и фазовые переходы между некоторыми равновесными структурами.

В известных к настоящему времени работах параметры модели ANNNI обычно подбираются таким образом, чтобы объяснить наблюдаемое на эксперименте многообразие ДС (примеры см. в [4]). Более последовательный подход в рамках той же модели применительно к политипам в SiC был предложен в работе [6], в которой «обменные» параметры рассматривались как феноменологические постоянные, определяемые в результате расчетов ab initio энергий нескольких политипных структур. В отличие от указанных подходов в настоящей работе на примере кристаллов MX_2 проведен микроскопический вывод используемого квазиспинового гамильтониана и вычислены входящие в него параметры через потенциалы межатомного взаимодействия. Построенная таким образом альтернированная модель ANNNI ранее не рассматривалась в литературе, а проведенный расчет параметров модели позволил выяснить физическую природу взаимодействий, ответственных за образование ДС в слоистых кристаллах.

Гамильтониан и основное состояние слоистых кристаллов

Пронумеруем слои X индексом $i=1, 2, \dots, 2N$ и будем считать для определенности, что слои M следуют за нечетными слоями X, имеющими номера $i=2k-1$, $k=1, 2, \dots, N$. Основное состояние такого кристалла будем описывать двузначными квазиспиновыми переменными $s_i = \pm 1$, отвечающими положению идеальных плотноупакованных слоев X относительно друг друга. Значение $s_i = 1$ соответствует переходам $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{A}$ от слоя i к слою $i+1$, а $s_i = -1$ переходам $\text{A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A}$, где A, B, C — упаковочные позиции слоев X. Упаковочные позиции слоев M определяются однозначно и обозначаются α, β, γ .

Введем потенциал взаимодействия двух слоев, составленных из атомов сортов s и s' ($s, s' = \text{X}, \text{M}$) и находящихся на расстоянии m (межслоевые расстояния выражаются в единицах c). Следует различать два случая: 1) рассматриваемые слои находятся в одинаковых упаковочных позициях (например, AA, A α , $\alpha\alpha$), соответствующий потенциал обозначаем $V_{ss'}(m)$; 2) слои расположены в различных позициях (например, AB, A β , $\alpha\beta$), потенциал обозначаем $V_{ss'}^*(m)$. Через разность

$$\Delta V_{ss'}(m) = V_{ss'}^*(m) - V_{ss'}(m) \quad (1)$$

выражается структурно-зависимая часть энергии ДС.

Энергию кристалла вычислим с помощью метода, описанного в приложении. При выводе предполагаем, что в основном состоянии ($T=0$) слои

являются идеальными и принцип плотной упаковки соблюдается для всех атомов. Кристалл в этом приближении будет описываться гамильтонианом

$$H = -J_1 \sum_i s_i s_{i+1} - \left(J_2 + \frac{1}{2} K \right) \sum_i s_i s_{i+2} + \frac{1}{2} K \sum_i (-1)^i s_i s_{i+2}, \quad (2)$$

где $i=1, 2, \dots, 2N$, а параметры J_1, J_2, K определяются как

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{1}{2} [\Delta V_{\text{XM}}(3/2) - \Delta V_{\text{XX}}(2) - \frac{1}{2} \Delta V_{\text{MM}}(2) + \Delta V_{\text{XX}}(3)], \\ J_2 &= \frac{1}{4} \Delta V_{\text{XX}}(3), \quad K = \frac{1}{4} \Delta V_{\text{MM}}(2) - \frac{1}{2} \Delta V_{\text{XM}}(5/2). \end{aligned} \quad (3)$$

Из равенств (3) следует, что в модели учтены взаимодействия между ближайшими сэндвичами (слагаемые $\Delta V_{\text{XM}}(3/2)$, $\Delta V_{\text{XX}}(2)$, $\Delta V_{\text{MM}}(2)$, $\Delta V_{\text{XM}}(5/2)$) и наиболее существенное взаимодействие для следующих за ближайшими сэндвичей (слагаемое $\Delta V_{\text{XX}}(3)$). При $K=0$ выражение (2) совпадает с аксиальной частью гамильтониана ANNNI [4, 5]. Модель (2) со знакопеременным слагаемым K будем называть альтернированной моделью ANNNI. Слагаемое K отражает особенность слоистого строения соединения MX_2 , в котором следует различать слои анионов X с четными и нечетными номерами i .

Для анализа основного состояния перейдем от переменных s_i к переменным «связей» [7, 8] $\sigma_i = s_i s_{i+1}$, через которые выразим энергию основного состояния

$$E = -J_1 \sum_i \sigma_i - \left(J_2 + \frac{1}{2} K \right) \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} K \sum_i (-1)^i \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (4)$$

Укладку слоев X обозначаем последовательностью лишь знаков переменных s_i или σ_i , причем нечетные позиции в этих последовательностях отмечаем уголком сверху. Вероятности появления той или иной последовательности обозначаем круглыми скобками. Через эти вероятности выражаются суммы в правой части (4)

$$\frac{1}{2N} \sum_i \sigma_i = (+) + (\uparrow) - (-) - (\triangle),$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2N} \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} &= (+\uparrow) + (\uparrow+) + (-\triangle) + (\triangle-) - (+\triangle) - (\uparrow-) - (-\uparrow) - (\triangle+), \\ \frac{1}{2N} \sum_i (-1)^i \sigma_i \sigma_{i+1} &= (+\uparrow) - (\uparrow+) + (-\triangle) - (\triangle-) - (+\triangle) + (\uparrow-) - \\ &\quad - (-\uparrow) + (\triangle+), \end{aligned} \quad (5)$$

Из всех вероятностей, входящих в эти равенства, только четыре являются независимыми. Выбирая в качестве базиса

$$p = (+), \quad q = (\uparrow), \quad r = (+\uparrow), \quad s = (\uparrow+), \quad (6)$$

получим следующее выражение для энергии:

$$E = 2J_1 - 2J_2 - K - 2(J_1 - 2J_2 - K)(p + q) - 4J_2 r - 4(J_2 + K)s. \quad (7)$$

Минимум энергии (7) как линейной функции переменных p, q, r и s достигается в угловых точках многогранника, определяемого ограничивающими неравенствами

$$\begin{aligned} 0 &\leq p, q, r, s \leq 1, \\ p - r &\geq 0, \quad q - r \geq 0, \quad p - s \geq 0, \quad q - s \geq 0, \\ p + q - r &\leq 1, \quad p + r - s \leq 1. \end{aligned}$$

Угловые точки отвечают равновесным фазам, которые обозначаются следующим образом. Введем определение зоны [9] как фрагмента, составленного из соседних переменных s_i (либо σ_i) с одинаковым знаком. Зоны длиной в k символов будем называть k -зонами, если первый слева символ

| Обозначение | | [pqrs] | (σ_i) | (s_i) | Энергия E |
|----------------------------------|-------------|---|---|--|--------------------|
| ANNNI | Размеще-ния | | | | |
| $\langle 1 \rangle$ | 2H | [0000] | $\hat{\wedge} \text{---} \hat{\wedge} \text{---} \hat{\wedge}$ | $\hat{+} \text{---} \hat{+} \text{---} \hat{+}$ | $2J_1 - 2J_2 - K$ |
| $\langle \infty \rangle$ | 3C | [1111] | $\hat{+} \hat{+} \hat{+} \hat{+} \hat{+} \hat{+}$ | $\hat{+} \hat{+} \hat{+} \hat{+} \hat{+} \hat{+}$ | $-2J_1 - 2J_2 - K$ |
| $\langle \hat{13} \rangle$ | 12R | $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ | $\hat{+} \hat{+} \text{---} \hat{+} \hat{+} \text{---} \hat{+}$ | $\hat{+} \text{---} \hat{+} \text{---} \hat{+} \text{---} \hat{+}$ | K |
| $\langle \hat{1\bar{3}} \rangle$ | 12R | $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ | $\hat{+} \hat{+} \text{---} \hat{+} \hat{+} \text{---}$ | $\hat{+} \text{---} \hat{+} \text{---} \hat{+} \text{---} \hat{+}$ | -K |
| $\langle 2 \rangle$ | 4H | [0100] | $\hat{+} \text{---} \hat{+} \text{---} \hat{+}$ | $\hat{+} \hat{+} \text{---} \hat{+} \hat{+} \text{---}$ | $2J_2 + K$ |
| | | [1000] | $\hat{\wedge} \text{---} \hat{\wedge} \text{---} \hat{\wedge}$ | $\hat{+} \hat{+} \text{---} \hat{+} \hat{+} \text{---}$ | |

находится в нечетной позиции, и \hat{k} -зонами, если первый символ $\hat{\wedge}$ в четной позиции, например $\hat{\wedge} \hat{+} \hat{\wedge} \hat{\wedge}$ (3-зона) и $\hat{\wedge} \hat{+} \hat{+} \hat{\wedge}$ (3-зона). Если последовательность $s_1 s_2 \dots$ для всего кристалла выразить цифрами соответствующих зон, то придем к обозначениям Жданова [1]. Однако применительно к кристаллам MX_2 следует указать четность позиции (k или \hat{k})

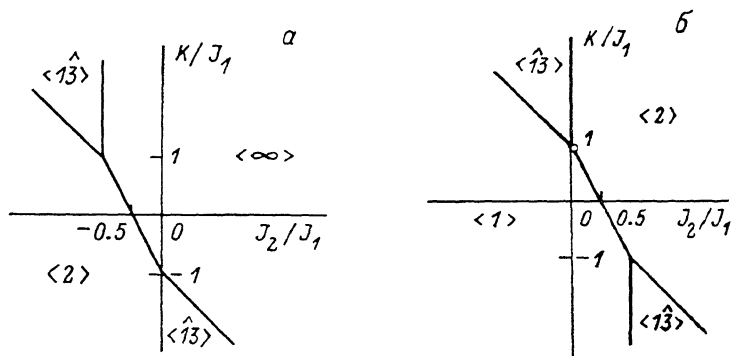


Рис. 2. Фазовая диаграмма основного состояния альтернированной модели ANNNI. $J_1 > 0$ (a), $J_1 > 0$ (б).

каждой зоны, от которой благодаря взаимодействию K зависит полная энергия. В таблице приведены равновесные фазы, отвечающие минимуму энергии (7), и соответствующие им угловые точки [pqrs]. Скобки в обозначениях фаз означают периодически повторяющийся мотив в последовательности зон. Фазы $\langle \hat{13} \rangle$ и $\langle \hat{1\bar{3}} \rangle$ имеют следующие укладки слоев:

$$\langle \hat{13} \rangle = A\gamma B A \beta C B a C B \gamma A C \beta A C a B, \quad (8a)$$

$$\langle \hat{1\bar{3}} \rangle = B\gamma A B \gamma A C a B C a B A \beta C A \beta C, \quad (8б)$$

энергии которых отличаются на величину $2K$. Можно показать, что если структуры построены только из зон длиной 1 или 2 (в обозначениях Жданова цифры 1 и 2), то энергия от четности позиций не зависит и последнюю в обозначениях можно не указывать.

На рис. 2 показаны фазовые диаграммы основного состояния. Все линии равновесия фаз, имеющиеся на этих диаграммах, являются вырожденными (линии фрустрации). Рассмотрим лишь те из них, которые имеют отношение к структуре кристаллов CdI_2 и PbI_2 . Это прежде всего линия $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$ (при $J_1 < 0$), на которой все конфигурации, получаемые из символа $\langle 1^m 2^m \rangle$ (m_1, m_2 — любые натуральные числа) перестановками зон, имеют одну и ту же энергию. Большое число политипов в CdI_2 и PbI_2 ,

состоящих из 1- и 2-зон, говорит в пользу того, что эти соединения по значениям межслоевых взаимодействий находятся вблизи указанной линии. Некоторая часть политипов в этих кристаллах содержит цифры 3 в символах Жданова в сочетании с цифрами 1 и 2. В кристаллах PbI_2 имеется также термодинамически равновесная фаза $\langle 1\bar{3} \rangle$ ($1\bar{2}R$) с порядком укладки слоев (8a) [10], которая испытывает обратимый переход с большой энергией активации в другую равновесную фазу $\langle 1 \rangle$ (2H). Сказанное означает, что в энергетике этих кристаллов существенны также линии $\langle 1 \rangle : \langle 1\bar{3} \rangle$ и $\langle 2 \rangle : \langle 1\bar{3} \rangle$ (при $J_1 < 0$, $K/J_1 < 1$). На линии $\langle 1 \rangle : \langle 1\bar{3} \rangle$ возможны все конфигурации, состоящие из 1-, $\bar{1}$ - и 3-зон, а на линии $\langle 2 \rangle : \langle 1\bar{3} \rangle$ — все конфигурации из $\bar{1}$ -, 2-, 2- и 3-зон. Отметим, что равновесная фаза $\langle 1\bar{3} \rangle$, которая наблюдается экспериментально, появляется на фазовой диаграмме в результате расщепления линии $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$ при достаточно больших значениях $|K|$, таких, что $|K/J_1| > 1$. На фазовых диаграммах моделей ANNNI, A3NNI [4, 5] такая фаза отсутствует.

Межслоевые взаимодействия и параметры квазиспинового гамильтониана

Рассмотрим применение предложенной модели к наиболее изученному представителю класса MX_2 — соединению CdI_2 , в котором обнаружено 152 политипные структуры [2], причем $\sim 85\%$ этих структур имеют в символах Жданова только единицы и двойки. Исследуем возможность нахождения соединения на вырожденной линии $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$, которая определяется уравнением

$$J_1 - 2J_2 - K = 0 \quad (9)$$

при условиях

$$J_1 < 0, \quad J_2 < 0, \quad |K/J_1| < 1. \quad (10)$$

Вырождение, имеющее место при $T=0$, при переходе к конечным температурам частично снимается, и линия фрустрации испытывает расщепление с образованием областей существования длиннопериодических фаз [4].

Близость значений параметров CdI_2 к линии $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$ проверим путем расчета энергий межслоевых взаимодействий. Будем считать, что межатомные взаимодействия в кристаллах рассматриваемого класса описываются частично ионным потенциалом вида

$$W_{ss'}(R) = z_s^* z_{s'}^* / R + B_{ss'} / R^{12} + C_{ss'} / R^6, \quad (11)$$

где первое слагаемое отвечает кулоновскому взаимодействию точечных эффективных зарядов z_s^* и $z_{s'}^*$ ионов сортов s и s' , второе слагаемое — энергии перекрытия в форме Леннарда—Джонса ($B_{ss'} > 0$), последнее слагаемое — притяжению Ван-дер-Ваальса ($C_{ss'} < 0$). Константу $C_{ss'}$ определяем через статические ионные поляризуемости α_s по формуле Слейтера—Кирквуда [11]. В качестве α_s и z_s^* берем значения $\alpha_I = 5.6 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{Cd} = 2.4 \cdot 10^{-24}$ см³, $z^* = 0.58$ ($z_I = -z^*$, $z_{Cd} = 2z^*$), найденные в работе [12] в результате обработки спектров комбинационного рассеяния света. Параметры решетки CdI_2 равны $a = 4.244$ и $c = 3.430$ Å [12], отношение $\gamma = c/a = 0.808$ отличается от значения $\gamma = \sqrt{2/3} = 0.816$ для идеальной плотноупакованной решетки. Исходя из приведенных значений α_s , получаем $C_{II} = -390.14$, $C_{HM} = -164.40$ и $C_{MM} = -69.23$ (в атомных единицах), $X = I$ и $M = Cd$. Константы $B_{ss'}$, входящие в потенциал (11), можно оценить по длинам межатомных связей либо коэффициенту сжимаемости. В настоящей работе мы решим вопрос: каковы должны быть значения констант $B_{ss'}$ (при определенных экспериментально z^* и $C_{ss'}$), чтобы обеспечить близость системы к линии фрустрации $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$? В такой постановке вопрос о влиянии параметров модельного межатомного потенциала на сравнительную устойчивость кристаллических структур рассматривался Борном и Хуанем [13].

Согласно формуле (11), разности $\Delta V_{ss'}(m)$ также разбиваются на три составляющие

$$\Delta V_{ss'}(m) = \Delta V_{ss'}^z(m) + \Delta V_{ss'}^B(m) + \Delta V_{ss'}^C(m) \quad (12)$$

— вклады от энергии Маделунга, энергии перекрытия и притяжения Ван-дер-Ваальса соответственно. Аналитический расчет маделунговского вклада приводит к следующей формуле [14]:

$$\Delta V_{ss'}^z(m) = -\frac{9z_{ss'}^*z_{ss'}^*}{c\gamma^3} \left[\exp\left(-\frac{4\pi}{\sqrt{3}}\gamma m\right) + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{8\pi}{\sqrt{3}}\gamma m\right) + \frac{2}{\sqrt{7}} \exp\left(-4\pi\sqrt{\frac{7}{3}}\gamma m\right) + \dots \right], \quad (13)$$

где в прямых скобках стоит бесконечная сумма быстро убывающих слагаемых. Разность $\Delta V_{ss'}^z(m)$ убывает с расстоянием между слоями m экспоненциально, в то время как энергии электростатического взаимодействия слоев $V_{ss'}^z(m)$, $V_{ss'}^*z_{ss'}^*(m)$ имеют зависимость $\sim m^{-1}$. Обычно при рассмотрении сравнительной устойчивости фаз в слоистых кристаллах MX_2 ограничиваются расчетом энергии Маделунга [15, 16]. В нашем случае учет лишь компоненты $\Delta V_{ss'}^z(m)$ в формуле (12) приводит к следующим значениям параметров: $J_1 = 6.242 \cdot 10^{-4}$ а. е. (на 1 атом), $J_2/J_1 = -2.429 \cdot 10^{-5}$, $K^5 J_1 = -0.3411$, т. е. система должна находиться на фазовой диаграмме (рис. 2, а) в области фазы $\langle \infty \rangle$ (3С). Этот вывод, полученный при учете лишь кулоновского взаимодействия, совершенно не согласуется с экспериментом, поскольку фаза $\langle \infty \rangle$ в кристаллах CdI_2 не образуется. Поэтому в формуле (12) необходим учет остальных компонент.

Величины $\Delta V_{ss'}^B$ и $\Delta V_{ss'}^C$ определяем через решеточные суммы [14] на треугольной решетке для потенциалов R^{-12} , R^{-6} , которые получены численным расчетом с точностью до четырех значащих цифр (учет взаимодействий каждого атома слоя с $\sim 2 \cdot 10^4$ атомами другого слоя). Расчет показывает, что при включении в $\Delta V_{ss'}$ энергии Ван-дер-Ваальса дополнительно к энергии Маделунга устойчивой по-прежнему остается фаза $\langle \infty \rangle$. Учет этих двух компонент в полной энергии CdI_2 был проведен в работе [17], в которой рассчитывалась энергия только двух фаз $\langle 1 \rangle$ (2H) и $\langle 2 \rangle$ (4H). Из наших результатов, полученных на основе исследования полной фазовой диаграммы, следует, что в этом приближении устойчивой должна быть не какая-либо из фаз $\langle 1 \rangle$ или $\langle 2 \rangle$, а фаза $\langle \infty \rangle$.

Если учесть изложенное, то особое значение должен иметь вклад в «обменные» параметры от энергии перекрытия $\Delta V_{ss'}^B(m)$. Уравнение линии $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$ (9) запишем через энергии межслоевых взаимодействий

$$\Delta V_{\text{ХМ}}(8/2) + \Delta V_{\text{ХМ}}(5/2) - [\Delta V_{\text{ХХ}}(2) + \Delta V_{\text{ММ}}(2)] = 0 \quad (14)$$

Подстановка в это выражение значений вкладов $\Delta V_{ss'}^z(m)$ и $\Delta V_{ss'}^C(m)$, найденных согласно экспериментальным данным по z^* , $C_{ss'}$, приводит к следующему уравнению для констант $B_{ss'}$:

$$B_{\text{ХМ}} = \alpha + \beta (B_{\text{ХХ}} + B_{\text{ММ}}), \quad (15)$$

где $\alpha = 1.323 \cdot 10^9$, $\beta = 8.042 \cdot 10^{-3}$ (в а. е.) для CdI_2 . Если константы $B_{\text{ХХ}}$, $B_{\text{ММ}}$ и $B_{\text{ХМ}}$ по порядку величины одинаковы, то условием нахождения на линии $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$ является

$$B_{\text{ХМ}} \approx \alpha. \quad (16)$$

Значение константы $B_{\text{ХМ}}$, определяемое этим равенством, соответствует равновесной длине связи $\text{Cd}-\text{I}$, равной $R_0 = 8.75$ а. е.; $(dW/dR)_{R_0} = 0$. Фактически расстояние между ближайшими атомами Cd и I в кристалле равно 7.97 а. е. Таким образом, при определенных значениях параметров $B_{ss'}$, согласующихся с экспериментально наблюдаемыми величинами, система CdI_2 может находиться на линии фрустрации. Полагая $B_{\text{ХХ}}$ рав-

ным α , согласно (16), и пренебрегая менее существенным вкладом в $\Delta V_{\text{эл}}^B$ от констант $B_{\text{ХМ}}$, $B_{\text{ММ}}$, получим следующие значения параметров квази-спиновой модели:

$$J_1 = -7.199 \cdot 10^{-5} \text{ а. е.}, \quad J_2/J_1 = 6.799 \cdot 10^{-5}, \quad K/J_1 = 9.999 \cdot 10^{-1}. \quad (17)$$

Это означает, что если система находится на линии $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$, то она должна попадать в окрестность тройной точки (показано светлым кружком на рис. 2, б). Аналогичные результаты были нами получены при численном расчете кристаллов PbI_2 . Близость системы к тройной точке объясняет в данном случае появление равновесной фазы $\langle 13 \rangle$ наряду с фазами $\langle 1 \rangle$ и $\langle 2 \rangle$ в кристаллах PbI_2 .

Обсуждение результатов

Проведенные вычисления подтверждают, что энергетика ДС в кристаллах MX_2 описывается моделью (2) с альтернированным взаимодействием. Учет взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими сэндвичами позволяет объяснить большинство структур, возникающих в кристаллах рассмотренного класса: политипы, состоящие из 1- и 2-зон, объясняются близостью к линии вырождения $\langle 1 \rangle : \langle 2 \rangle$, а политипы, содержащие дополнительно 3-зоны, — нахождением на указанной линии вблизи тройной точки. В работе выполнен расчет параметров модели (2) для соединений CdI_2 и PbI_2 , который показал, что физической причиной образования множества ДС в кристаллах MX_2 является конкуренция меж-атомных сил: кулоновского и ван-дер-ваальсова взаимодействий, с одной стороны, и короткодействующего отталкивательного взаимодействия — с другой стороны. Определенные количественные соотношения энергий этих взаимодействий приводят к сильному вырождению, которое и ответственно за образование множества ДС. С точки зрения предложенной модели представляет интерес также соединение SnS_2 , в котором обнаружено около 30 новых ДС [18] с цифрами 1 и 2 в символах Жданова, которые имеют период, значительно больший, чем период ДС в CdI_2 или PbI_2 .

В данной работе исследовано основное состояние модели, при переходе к конечным температурам фазовая диаграмма сильно усложняется. Можно показать, что роль температуры заключается в увеличении эффективного радиуса взаимодействия [7]; в результате при $T \neq 0$ вырождение снимается, линии фрустрации расщепляются, давая фазы с большим периодом, чем период основного состояния. Однако роль температуры в модели слоистых плотноупакованных кристаллов требует отдельного исследования.

Считаем приятным долгом поблагодарить А. П. Леванюка, Г. В. Уймина и В. Ш. Шехтмана за полезные обсуждения результатов работы.

Приложение

Покажем, каким образом получают формулы (2), (3) для энергии основного состояния. Энергию кристалла при $T=0$ представляем в виде суммы энергий взаимодействия всех пар слоев $E(m)$, находящихся на расстояниях $m=1/2, 1, 3/2, \dots$

$$E = \sum_{m \geq 1/2} E(m). \quad (\text{П.1})$$

В статье показано, что $E(m)$ быстро убывают с расстоянием m , в дальнейшем ограничимся учетом слагаемых до $m=3$ включительно. Выражения для $E(m)$ имеют вид

$$\begin{aligned} E(1/2) &= NV_{\text{ХМ}}^* (1/2), \\ E(1) &= 2NV_{\text{ХХ}}^* (1), \end{aligned}$$

$$E\left(\frac{3}{2}\right) = N \left[V_{\text{XM}}\left(\frac{3}{2}\right) + V_{\text{XM}}^*\left(\frac{3}{2}\right) \right] - \frac{1}{2} \Delta V_{\text{XM}}\left(\frac{3}{2}\right) \sum_{i=1}^{2N} s_i s_{i+1},$$

$$E(2) = N \left[V_{\text{XX}}(2) + V_{\text{XX}}^*(2) + \frac{1}{4} V_{\text{MM}}(2) + \frac{3}{4} V_{\text{MM}}^*(2) \right] + \frac{1}{2} \Delta V_{\text{XX}}(2) \sum_{i=1}^{2N} s_i s_{i+1} + \\ + \frac{1}{4} \Delta V_{\text{MM}}(2) \sum_{k=1}^N (s_{2k-1} s_{2k} - s_{2k-1} s_{2k+1} + s_{2k} s_{2k+1}),$$

$$E\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1}{2} N \left[V_{\text{XM}}\left(\frac{5}{2}\right) + 3V_{\text{XM}}^*\left(\frac{5}{2}\right) \right] + \frac{1}{2} \Delta V_{\text{XM}}\left(\frac{5}{2}\right) \sum_{k=1}^N s_{2k-1} s_{2k+1},$$

$$E(3) = \frac{1}{2} N \left[V_{\text{XX}}(3) + 3V_{\text{XX}}^*(3) \right] - \frac{1}{4} \Delta V_{\text{XX}}(3) \sum_{i=1}^{2N} (2s_i s_{i+1} + s_i s_{i+2}). \quad (\text{П. 2})$$

Вывод выражений (П. 2) рассмотрим на примере нахождения $E(m)$, $m=5/2$. Выпишем в общепринятых обозначениях для MX_2 [1, 2] все возможные варианты укладки слоев на отрезке n , где n — ближайшее к m целое число ($n \geq m$). В рассматриваемом случае при $n=3$ возможны следующие укладки:

$$\begin{array}{ll} \overbrace{A \uparrow B^+ C \downarrow A} & \overbrace{A \uparrow B^- A \downarrow C} \\ \overbrace{A \uparrow B^+ C \downarrow B} & \overbrace{A \downarrow C^+ A \downarrow C} \\ \overbrace{A \uparrow B^- A \downarrow B} & \overbrace{A \downarrow C^- B \downarrow C} \\ \overbrace{A \downarrow C^+ A \downarrow B} & \overbrace{A \downarrow C^- B \downarrow A} \end{array} \quad (\text{П. 3})$$

где «+», «-» обозначают знаки квазиспиновых переменных s_{2k-1} , s_{2k} , s_{2k+1} (далее для краткости эти переменные обозначаются s_1 , s_2 , s_3). Введем вспомогательную функцию

$$\Phi = A_1 + A_2 s_1 + A_3 s_2 + A_4 s_3 + A_5 s_1 s_2 + A_6 s_1 s_3 + A_7 s_2 s_3 + A_8 s_1 s_2 s_3 \quad (\text{П. 4})$$

— линейную комбинацию всех возможных произведений переменных s_1 , s_2 , s_3 — и потребуем, чтобы эта функция при соответствующих значениях переменных давала правильный потенциал взаимодействия слоев (V_{XM} либо V_{XM}^*). Последнее условие приводит к системе уравнений относительно коэффициентов A_i (число уравнений равно числу коэффициентов A_i). Для взаимодействий, показанных в (П. 3) верхней скобкой, будем иметь следующее матричное уравнение:

$$SA_t = V_t, \quad (\text{П. 5})$$

где A_t — вектор-столбец искомых коэффициентов A_i , а для взаимодействий, отмеченных в (П. 3) нижней скобкой, получим

$$SA_t = V_t, \quad (\text{П. 6})$$

где A_t — вектор-столбец коэффициентов A_i . Матрица S и векторы V_t , V_t в уравнениях (П. 5), (П. 6) равны

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad V_t = \begin{pmatrix} V_{XM}^* \\ V_{XM} \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \end{pmatrix}, \quad V_l = \begin{pmatrix} V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM} \\ V_{XM} \\ V_{XM} \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \\ V_{XM}^* \end{pmatrix}.$$

Решая уравнения (П. 5) и (П. 6) относительно A_t и A_l , находим

$$\begin{aligned} \Phi_t &= V_{XM}^* (5/2) - 1/4 \Delta V_{XM} (5/2) (1 + s_1 s_2 - s_1 s_3 - s_2 s_3), \\ \Phi_l &= V_{XM}^* (5/2) - 1/4 \Delta V_{XM} (5/2) (1 - s_1 s_2 - s_1 s_3 + s_2 s_3) \end{aligned} \quad (\text{П. 7})$$

и после суммирования (П. 7) по всем слоям X приходим к формуле для $E(5/2)$ (П. 2).

Аналогичным образом выводятся остальные выражения для $E(m)$. Подставляя (П. 2)—(П. 7) в формулу (П. 1) для энергии, получим окончательное выражение (2) с определением параметров согласно (3). В (2) опущена несущественная константа, при этом остается лишь структурно-зависимая часть энергии.

Список литературы

- [1] Trigunayat G. C., Chadha G. K. // Phys. St. Sol. 1971. V. A4. N 1. P. 9—42.
- [2] Palosz B. // Phys. St. Sol. 1983. V. A80. N 1. P. 11—41.
- [3] Булаевский Л. Н. // УФН. 1976. Т. 120. № 2. М. 259—272.
- [4] Selke W. // Phys. Repts. 1988. V. 170. N 4. P. 213—264.
- [5] Yeomans J. // Solid State Phys. Orlando. 1988. V. 41. P. 51.
- [6] Cheng C., Needs R. J., Heine V. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 6. P. 1049—1063.
- [7] Покровский В. Л., Уймин Г. В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 5. С. 1640—1662.
- [8] Belokolos E. D., Gaevsky A. Yu. // J. Phys. Chem. Sol. 1989. V. 50. N 12. P. 1199—1205.
- [9] Fisher M. E., Selke W. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1981. V. 30. N A1463. P. 1—44.
- [10] Salje E., Palosz B., Wruck B. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 26. P. 4077—4096.
- [11] Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982. 312 с.
- [12] Van der Valk H. J. L., Haas C. // Phys. St. Sol. 1977. V. B80. N 1. P. 321—332.
- [13] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958. 488 с.
- [14] Белокопос Е. Д., Гаевский А. Ю. // Препринт ИМФ АН УССР 35.88. Киев, 1988. 24 с.
- [15] Shen T. H., Liang W. Y. // J. Phys. C. 1983. V. 16. N 24. P. L883—L888.
- [16] Singh D., Varshni Y. P. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 12. P. L321—L323.
- [17] Samuel M., Rao M., Tiwari R. S., Srivastava O. N. // Phys. St. Sol. 1986. V. A94. N 1. P. K5—K10.
- [18] Palosz B., Palosz W., Gierlotka S. // Acta Cryst. 1986. V. C42. Pt 6. P. 653—657.

Институт металлофизики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
1 февраля 1990 г.