

О влиянии полуэмпирических дальнедействующих дисперсионных поправок функционала плотности при изучении фазовых переходов в молекулярных кристаллах

© Е.М. Рогинский¹, Ю.Ф. Марков¹, М.Б. Смирнов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru

Изучено влияние эмпирических дисперсионных поправок функционала плотности при расчете электронной структуры молекулярных кристаллов, испытывающих структурные фазовые переходы. Выполнен расчет фононного спектра кристаллов каломели и бензила, построены дисперсионные зависимости ряда оптических и акустических фононов, а также изучена модель фазового перехода в кристаллах каломели.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-00930.

1. Введение

Среди многообразия кристаллических систем в отдельный ряд можно выделить так называемые молекулярные кристаллы, образованные молекулами, связанными между собой дальнедействующими силами различной природы (например, силами, возникающими при поляризации одних молекул другими; водородными связями; ван-дер-ваальсовыми силами и др). Внутри молекул атомы соединены существенно более прочными (ковалентными или ионными) связями. Наиболее яркие представители указанного ряда — это молекулярные органические кристаллы (МОК). Интерес к МОК резко возрос после того, как у некоторых кристаллов этого класса были обнаружены ярко выраженные нелинейные оптические свойства и другие особенности, которые могут иметь практическое значение. Кроме прикладного МОК представляют и чисто научный интерес. Ряд соединений испытывает структурные фазовые переходы (ФП). Например, типичные представители МОК — кристаллы бензила — при температурах ~ 83 К претерпевают фазовое превращение из тригональной фазы в моноклинную, которое сопровождается удвоением элементарной ячейки, $M \rightarrow \Gamma$ „переворотом“ граничной M -точки зоны Бриллюэна (ЗБ) в центр (Γ -точка) и возникновением спонтанной деформации [1]. Предполагается, что этот ФП индуцирован смягчением мягкой моды в M -точке ЗБ. Для подтверждения этой гипотезы необходима разработка теоретического подхода, который мог бы учитывать взаимодействие как внутри молекул МОК, так и между молекулами.

Среди неорганических молекулярных кристаллов, испытывающих структурные фазовые переходы, можно выделить семейство галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Эти кристаллы используются в качестве модельных объектов при изучении эффектов фазовых переходов. Они состоят из цепочек линейных молекул Hal-Hg-Hg-Hal , формирующих при комнатной

температуре объемно центрированную тетрагональную решетку (пространственная группа D_{4h}^{17}). Эти кристаллы при охлаждении до $T_c = 186$ (Hg_2Cl_2) и 144 К (Hg_2Br_2) испытывают несобственные сегнетоэластические ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. ФП индуцированы конденсацией наиболее „медленной“, наиболее низкочастотной TA -ветви в X -точке границы ЗБ тетрагональной парафазы и сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ „переворотом“ в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [2].

В результате неэмпирических расчетов в рамках теории функционала зарядовой плотности (DFT) с представлением волновых функций электронов в базисе линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) выполнены расчеты электронной структуры кристаллов каломели, изучен фононный спектр в различных точках обратного пространства. Построены дисперсионные зависимости оптических и акустических ветвей вдоль высокосимметричных направлений, изучено влияние гидростатического давления на значения частот фононов на границе ЗБ.

2. Методы вычисления

Изначально расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности в базисе ЛКАО с использованием гибридного функционала B3LYP [3]. Расчеты выполнялись в программе CRYSTAL-09 [4,5]. В качестве базисных использовались атомные функции атома Cl из [6], полноэлектронный валентно-расщепленный базис (TZVP). Для атома Hg базисный набор функций был взят из работы [7] для слегка модифицированного псевдопотенциала [8], в качестве валентных рассматривались $5s$ -, $5p$ -, $5d$ - и $6s$ -состояния атома Hg в конфигурации $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$.

В дальнейшем появилась необходимость расширить модель добавив дальнедействующие дисперсионные по-

Таблица 1. Параметры решетки кристаллов каломели

Параметр	Эксперимент ($T = 300$ К) [14]	Расчет		
		DFT PBE GGA [13]	DFT B3LYP	DFT B3LYP + LRDC
$a, \text{Å}$	4.48	4.40	4.57	4.53
$c, \text{Å}$	10.89	10.89	11.16	11.09
u_{Cl}^*	(0, 0, 0.344)	(0, 0, 0.338)	(0, 0, 0.343)	(0, 0, 0.344)
u_{Hg}^*	(0, 0, 0.1147)	(0, 0, 0.1166)	(0, 0, 0.1165)	(0, 0, 0.1172)

* Положение атомов в элементарной ячейке в относительных единицах.

правки к функционалу зарядовой плотности вида C_6R^6 [9]. В расчетах были использованы табулированные параметры для эмпирических коэффициентов для атомов Cl, а для атомов Hg параметры подбирались таким образом, чтобы получить хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений частот фононов на границе ЗБ. Суммирование по ЗБ проводилось по специальным точкам типа Монкхорста–Пака $8 \times 8 \times 8$ [10]. Для того чтобы обеспечить примерно одинаковую плотность точек в направлении каждого из трех векторов обратной решетки, набор специальных точек Монкхорста–Пака сокращался обратно пропорционально вектору трансляции прямой решетки в соответствующем направлении. Для каждого метода была выполнена полная оптимизация геометрии с релаксацией как параметров решетки, так и атомных позиций в примитивной ячейке. Точность суммирования в прямой решетке выбрана 10^{-6} для всех интегралов на атомных функциях, кроме обменных, для которых эта точность взята равной 10^{-12} . Самосогласование по матрице плотности проводилось до достижения величины 10^{-10} а.е. для разности полной энергии на ячейку двух последовательных итераций.

3. Результаты и обсуждение

Попытки теоретического моделирования динамики решетки кристаллов каломели предпринимались неоднократно. Ранние исследования при помощи неэмпирического метода в рамках обобщенной модели Гордона–Кима не увенчались успехом, поэтому была предпринята попытка описать основные свойства структуры и вычислить фоннный спектр в рамках полуэмпирической модели (метод динамики решетки) [11]. Впоследствии эта модель была дополнена и усовершенствована, что позволило изучить влияние гидростатического давления на ряд акустических и оптических фононов в различных точках обратного пространства [12]. Развитие методов неэмпирических расчетов привело к тому, что удалось выполнить успешный расчет фоннного спектра, а также вычислить компоненты рамановского тензора в рамках теории функционала плотности [13]. В работе [13] было получено хорошее согласие теории и эксперимента. В частности, максимальное отклонение вычисленных

значений частот фононов в центре ЗБ от экспериментальных значений не превышает 10%, рассчитанный спектр комбинационного рассеяния света с хорошей точностью повторяет экспериментальный; имеется хорошее согласие расчетных и экспериментальных параметров решетки. Однако смягчения самого медленного акустического TA_1 -фонона на границе ЗБ обнаружено не было. Для устранения этого недостатка были выполнены расчеты электронной структуры и колебательного спектра кристаллов каломели в рамках теории функционала плотности с учетом дальнедействующих дисперсионных поправок (LRDC) [9]. В табл. 1 представлены результаты оптимизации геометрии кристаллов Hg_2Cl_2 как с учетом, так и без учета дальнедействующего взаимодействия в сравнении с экспериментом.

Из табл. 1 видно, что расчет, используемый в работе [13] (в рамках DFT с представлением волновых функций электронов в базисе плоских волн с использованием приближения обобщенных градиентов и выбором функционала PBE GGA), дает более низкие значения параметров, чем в эксперименте, в то время как в расчете с использованием гибридного функционала в базисе ЛКАО (последние два столбца в табл. 1) в результате оптимизации геометрии параметры решетки получаются несколько завышенными. Важной особенностью является осязательное уменьшение параметра решетки в базисной плоскости a в случае расчета с учетом LRDC (столбец B3LYP + LRDC) в сторону более близких к экспериментальным значений, что косвенно указывает на состоятельность выбранной модели.

В табл. 2 представлены значения частот в центре (Γ -точка) и на границе (X -точка) ЗБ. Из табл. 2 видно хорошее согласие теории и эксперимента. Здесь, однако, следует учитывать, что расчеты в рамках теории функционала плотности ведутся без учета температурного фактора, поэтому тетрагональная фаза в таких расчетах должна демонстрировать нестабильность, что не наблюдается в расчетах, кроме расчета, учитывающего LRDC-поправку. В последнем случае существует одна мнимая частота на границе ЗБ. Эта частота соответствует наиболее медленной акустической TA_1 -ветви. На рис. 1 построены дисперсионные ветви $\omega(k)$ для колебаний в кристаллах каломели в направлении $\Gamma \rightarrow X$ в случае

Таблица 2. Значения частот фононов в центре и на границе ЗБ кристаллов Hg_2Cl_2

Тип колебания	Мода	Симметрия	Г-точка				X-точка		
			Эксперимент [2]	DFT PBE GGA [13]	DFT B3LYP	DFT B3LYP + LRDC	Эксперимент*	DFT B3LYP	DFT B3LYP + LRDC
КР, cm^{-1}	ν_1	E_g	40	35.7	40.4	37.5	45.5	43.7	38.8
	ν_2	E_g	137	134.2	127.4	128.1	148	132.4	131.49
	ν_3	A_{1g}	167	157.8	160.6	164.7	163	156.4	161.5
	ν_4	A_{1g}	275	258.8	272.6	280.0	288	277	285.0
ИК, cm^{-1}	ν_5^T	E_u	67	58.13	71.8	71.7	72	67.8	67.5
	ν_5^L	E_u	135	96.5	138.9	141.6	144	139.4	138.2
	ν_6^T	A_{2u}	254	235.5	228.6	228.5	265	238.9	240.3
	ν_6^L	A_{2u}	299	280	281.1	281.8			
Акустическое колебание, 10^3 m/s	$\nu_{[110]}^{[1\bar{1}0]}$	E_u	0.347				6.8	21.2	-2.5
	$\nu_{[110]}^{[001]}$	A_{2u}	1.084				39	36.2	32.1
	$\nu_{[110]}^{[110]}$	E_u	2.054					42.4	37.3

* Экспериментальные значения частот в X-точке получены в низкотемпературной фазе как новые возгорающие линии в спектрах комбинационного рассеяния света.

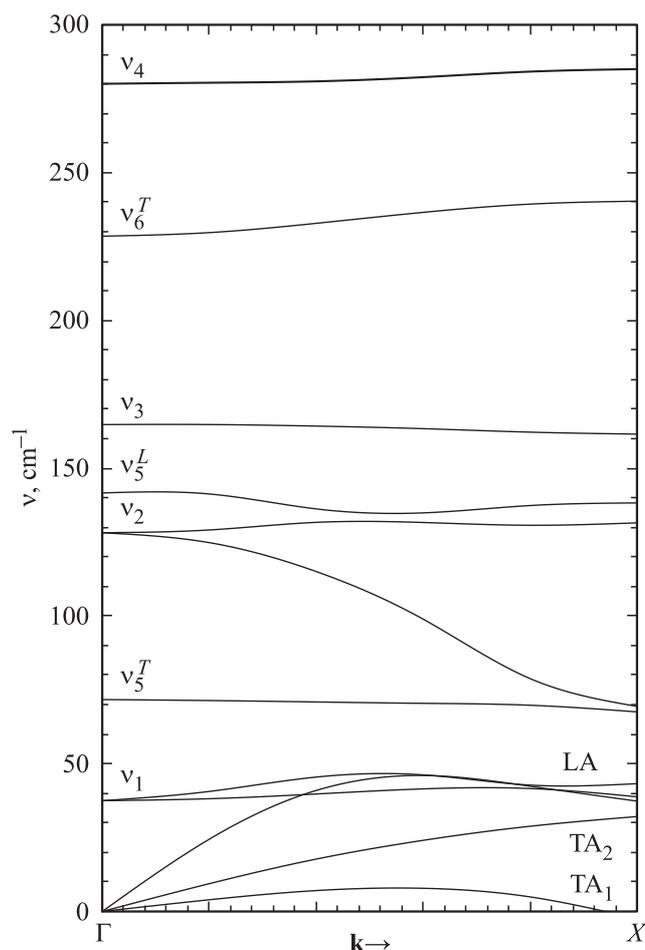


Рис. 1. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Cl_2 тетрагональной фазы для высокосимметричного направления $\Gamma \rightarrow X$ в зоне Бриллюэна в случае расчета с учетом дисперсионных поправок LRDC.

расчета с учетом дисперсионных поправок. Из рисунка видно, что самая медленная акустическая волна по мере увеличения волнового вектора сначала увеличивается, а затем постепенно уменьшается и впоследствии принимает мнимые значения. Остальные ветви никаких особенностей не демонстрируют. Следовательно, логично предположить, что эта мода на границе ЗБ является мягкой. Для того чтобы подтвердить гипотезу, необходимо просканировать геометрию вдоль выбранного нормального колебания. Процедура сканирования заключается в смещении атомов в ячейке вдоль нормальных координат и расчете полной энергии в новой геометрии. Если изучаемая кристаллическая система нестабильна в выбранной геометрии, то такое сканирование поможет отыскать новые положения атомов, в которых энергия будет минимальна, но при этом часть операций симметрии будет утеряна. В результате процедуры, описанной выше, была построена зависимость потенциальной энергии от нормальной координаты (рис. 2). На рисунке отчетливо видны два минимума, соответствующие координатам атомов в низкотемпературной ромбической фазе D_{2h}^{17} . В дальнейшем структура была оптимизирована в новой геометрии и были получены параметры решетки, а также вычислены частоты как в центре, так и на границе ЗБ. В новой геометрии мнимых частот обнаружено не было, что указывает на стабильность низкотемпературной фазы. Дисперсионные кривые для направления $\Gamma \rightarrow \Delta$ приведены на рис. 3. Из рисунка видно схлопывание ЗБ тетрагональной фазы в результате переброса граничной X-точки ЗБ в центр (Г-точка). В дальнейшем был выполнен анализ влияния гидростатического давления на поведение фононов. Наиболее интересное поведение показала самая низкочастотная оптическая ветвь, которая „генетически“

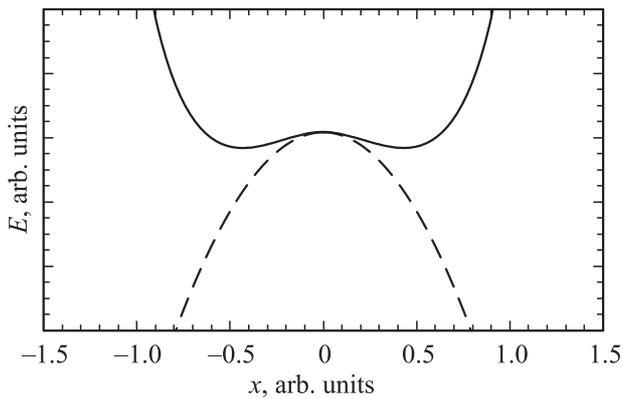


Рис. 2. Зависимость рассчитанной с учетом дисперсионных поправок потенциальной энергии кристаллов каломели (сплошная линия) и потенциальной энергии в гармоническом приближении (штриховая линия) от смещения атомов вдоль нормальных координат мягкой моды.

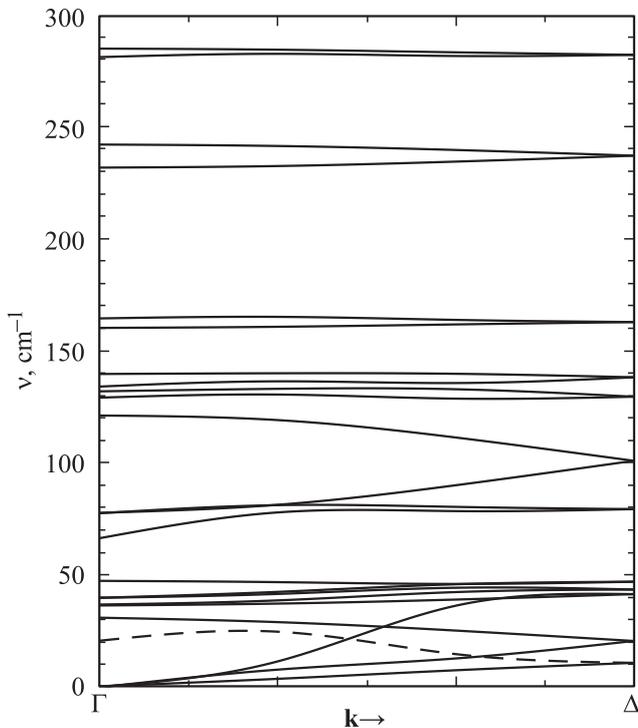


Рис. 3. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Cl_2 ромбической фазы для высокосимметричного направления $\Gamma \rightarrow \Delta$ в зоне Бриллюэна. Штриховая линия — ветвь, генетически связанная с самым медленным акустическим TA_1 -фононом тетрагональной фазы, образовавшаяся в результате схлопывания ЗБ.

связана с самой медленной поперечной акустической ветвью в тетрагональной фазе и которая образовалась в результате схлопывания ЗБ парафазы. Значение частоты в центре ЗБ очень чувствительно к приложенному давлению. Так, если приложено положительное давление (сжатие), частота увеличивается, и наоборот. Такое поведение полностью согласуется с моделью ФП,

реализуемого в кристаллах галогенидов одновалентной ртути, предложенной ранее [14].

В результате на примере кристаллов каломели как типичных представителей молекулярных неорганических соединений, в которых довольно важную роль играют межмолекулярные взаимодействия, предложена теоретическая модель, учитывающая дальнедействующие дисперсионные поправки функционала зарядовой плотности. В рамках этой модели удалось успешно описать электронные состояния и фононный спектр данного кристалла, в том числе неустойчивость самой медленной акустической ветви на границе ЗБ. С помощью указанной модели изучена динамика решетки, а также обнаружена нестабильность одной акустической ветви (мягкой моды) на границе ЗБ (X-точка). В дальнейшем в результате смещения по нормальным координатам мягкой моды было обнаружено существование ромбической фазы, которая оказалась стабильной при изучении фононного спектра. Модель ФП в рамках описанной выше теории полностью согласуется с экспериментальными результатами и моделью, предложенной ранее [2]. Был предложен механизм изучения фазовых переходов в молекулярных кристаллах, где межмолекулярные силы играют весьма существенную роль.

Следует также упомянуть о наших предварительных расчетах электронной структуры в рамках теории функционала плотности в базисе ЛКАО для кристаллов бензила. В отличие от каломели в этом случае внесение в теоретическую модель дисперсионных поправок приводит к устранению нестабильности в центре ЗБ. Так, в результате расчета фононного спектра без учета дальнедействующего взаимодействия была обнаружена мнимая частота в центре ЗБ полносимметричного колебания A_1 . Это явно указывает на несостоятельность метода, так как смещение вдоль нормальных координат этого колебания не изменит симметрию; следовательно, проводить процедуру сканирования с целью обнаружения стабильной фазы не имеет смысла. Расчет с использованием LRDC-поправок устраняет этот недостаток, мнимых частот в центре ЗБ не наблюдается. Таким образом, если в кристаллах Hg_2Cl_2 введение в модель дальнедействующих поправок приводило к критическому изменению фононного спектра на границе ЗБ, то в кристаллах бензила особое поведение проявляется в центре ЗБ. Это объясняется размером примитивной ячейки и числом молекул в ней. В случае кристаллов каломели в высокотемпературной фазе есть только одна молекула в примитивной ячейке, поэтому влияние дальнедействующих поправок, которые описывают межмолекулярное взаимодействие, проявляется главным образом в граничных точках ЗБ. У бензила в ячейке три молекулы; следовательно, межмолекулярное взаимодействие проявляется в том числе внутри примитивной ячейки, поэтому LRDC-поправки могут оказывать существенное влияние на значения частот фононов в центре ЗБ.

Представленные в настоящей работе расчеты частично были выполнены на оборудовании компьютерного центра Санкт-Петербургского государственного университета.

Список литературы

- [1] Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский. ФТТ **55**, 9, 1723 (2013).
- [2] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 4, 1429 (1976).
- [3] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [4] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson. Z. Krist. **220**, 571 (2005).
- [5] R. 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. CRYSTAL09. User's Manual. University of Torino, Torino (2009). 306 p.
- [6] M.F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow. J. Comput. Chem. **34**, 451 (2013).
- [7] R. Wehrich, I. Anusca, M. Zabel. Anorg. Allg. Chem. **631**, 1463 (2005).
- [8] P.J. Hay, W.R. Wadt. J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985).
- [9] S. Grimme. J. Comput. Chem. **25**, 1463 (2004).
- [10] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [11] Б.С. Задохин, Е.В. Солодовник. ФТТ **46**, 11, 2040 (2004).
- [12] A.A. Kvasov, Yu.F. Markov, E.M. Roginskii, M.B. Smirnov. Ferroelectrics **397**, 81 (2010).
- [13] Е.М. Рогинский, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. В кн.: Комбинационное рассеяние: 85 лет исследований / Под ред. А.Н. Втюрина. ИФ СО РАН, Красноярск (2013). С. 44.
- [14] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков. ФТТ **15**, 10, 2835 (1973).