

УДК 538.91

©1995

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА K_2CuF_4

А.Е.Нижифоров, С.Ю.Шашкин

Уральский государственный университет, Екатеринбург
(Поступила в Редакцию 13 июля 1994 г.)

Энергия кристалла представляется суммой решеточного и ян-теллеровского вкладов. Для аппроксимации решеточного вклада используются неэмпирически рассчитанные парные потенциалы. Многочастичная ян-теллеровская энергия выбирается в виде суммы нижних листов адиабатических потенциалов кластеров $[CuF_6]^{4-}$. Рассчитаны структурные параметры, упругие и диэлектрические постоянные, колебательный спектр, энергии $d-d$ -переходов, g -тензор, а также зависимости этих величин от давления. Обосновывается возможность существования двух кристаллических модификаций K_2CuF_4 (D_{2h}^{18} и D_{2d}^{10}), предсказывается возникновение структурного превращения при давлении $p = 25$ kbar.

Традиционный подход к моделированию статических и динамических свойств диэлектрических кристаллов, основанный на использовании центральных парных потенциалов [1], неприменим для изучения ян-теллеровских кристаллов. В этом случае введения изотропной поляризуемости ионов (оболочечная модель) оказывается недостаточно для учета электронной подсистемы и модель парных потенциалов усложняется большим числом феноменологических параметров, характеризующих анизотропию различных взаимодействий в кристалле [2,3]. Более обоснованным представляется включение в адиабатический потенциал кристалла специфического ян-теллеровского вклада, который является многочастичным и не сводится к парным взаимодействиям центрального типа [4,5]. Развитию такого подхода посвящена эта работа.

Рентгеноструктурное и спектроскопическое исследования разбавленной системы $K_2Cu_xZn_{1-x}F_4$ [6,7] показывают, что образование низкосимметричной кристаллической структуры K_2CuF_4 является результатом кооперативного эффекта Яна-Теллера, возникающего при замещении ионов Zn^{2+} орбитально вырожденными ионами Cu^{2+} . Искажения, отличающие структуру K_2CuF_4 от тетрагональной структуры K_2ZnF_4 (группа D_{4h}^{17} [8]), количественно невелики, но учет этих искажений имеет принципиальное значение для интерпретации физических свойств кристалла (спектроскопических правил отброса, типа магнитного упорядочения и т.д.). Достоверная информация о положениях равновесия атомов необходима для расчета динамики решетки. Выполненные разными авторами рентгеноструктурные исследования

K_2CuF_4 дают различные результаты. В [9] для K_2CuF_4 предлагается пространственная группа D_{2d}^{10} , тогда как в [10] обосновывается структура D_{2h}^{18} . Аналогичная ситуация имеет место для кристалла $KCuF_3$, который наблюдается в двух кристаллических модификациях (D_{4h}^8 и D_{4h}^5 [11]). Существование двух кристаллических фаз $KCuF_3$ удалось обосновать в работах [4,5]. Модель, предлагаемая в [4,5], используется нами для оптимизации кристаллической структуры и расчета упругих постоянных, диэлектрических постоянных, колебательных частот кристалла K_2CuF_4 . Исследуется также влияние гидростатического давления на структуру и свойства K_2CuF_4 , причем наша теоретическая модель предсказывает возникновение структурного превращения в рассматриваемом кристалле при давлении порядка 25 кбар. Рассчитанные нами зависимости от давления структурных параметров, частот колебаний, активных в спектрах комбинационного рассеяния света; энергий оптических полос поглощения и компонент g -тензора могут быть использованы для экспериментальной регистрации предсказываемого структурного фазового перехода в K_2CuF_4 .

1. Модельное выражение для энергии кристалла

Мы предполагаем, что энергия кристалла K_2CuF_4 , рассматриваемая в расчете на одну элементарную ячейку, может быть представлена в виде суммы решеточного и ян-теллеровского вкладов

$$E = E_l + E_{JT}. \quad (1)$$

Для энергии решетки используется приближение парных потенциалов, т.е.

$$E_l = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} V_{ij}, \quad (2)$$

где индекс i нумерует все ионы в элементарной ячейке, а j — все ионы кристалла. Парные потенциалы V_{ij} аппроксимируются типичными для оболочечной модели кристалла выражениями

$$V_{ij} = \frac{X_i X_j}{r} + \frac{Y_i X_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i|} + \frac{X_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{l}_j|} + \frac{Y_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j|} + f_{ij}(r) + g_{ij}(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j) + \frac{1}{2} K_i l_i^2 + \frac{1}{2} K_j l_j^2, \quad (3)$$

где вклад

$$f_{ij}(r) = -A_{ij} \exp(-B_{ij}r)/r \quad (4)$$

описывает близкодействующее электростатическое экранирование, а вклад

$$g_{ij}(\mathbf{R}) = G(\theta) C_{ij} \exp(-D_{ij}R) - \lambda_{ij}/R^6 \quad (5)$$

близкодействующее отталкивание и ван-дер-ваальсово притяжение. В (3) X_i, Y_i — заряды остова и оболочки i -го иона, \mathbf{l}_i — сдвиг оболочки i -го иона по отношению к его остову, K_i — упругая постоянная оболочечной модели, $r = |\mathbf{r}_{ij}|$ — расстояние между остовами i -го и j -го ионов. Используемые нами значения параметров парных потенциалов

Cu^{2+} , K^+-F^- и F^--F^- приведены в [5], близкое действие положительно заряженных ионов друг с другом мы пренебрегаем. Упругую постоянную оболочка для Cu^{2+} мы считаем такой же, как и для Zn^{2+} [12], т.е. $K_{\text{Cu}} = 21.8 \text{ at.u.}$

Использование приближения парных взаимодействий при моделировании свойств сильно анизотропных кристаллов (например, слоистых материалов K_2CuF_4 или K_2ZnF_4) представляется менее адекватным, чем при моделировании кристаллов простой структуры (кубические и т.д.). Так, например, сравнивая результаты оптимизации структурных параметров K_2ZnF_4 [12] с данными эксперимента, можно заметить, что в рамках нашей модели получаются явно заниженные оценки величины притяжения (или завышенные оценки величины отталкивания) между слоями, перпендикулярными оси c кристалла (рассчитанные постоянные решетки составляют $a_p = 4.05$, $c_p = 13.47 \text{ \AA}$ [12], а экспериментальные значения — $a_p = 4.06$, $c_p = 13.11 \text{ \AA}$ [8]). Считая, что в кристаллах K_2ZnF_4 , K_2CuF_4 притяжение между слоями, находящимися на расстоянии порядка 6.5 \AA , обеспечивается в основном дальнедействующими кулоновскими силами, мы допускаем возможность некоторой корректировки борн-маейровских членов $C \exp(-DR)$, описывающих близкое действующее отталкивание ионов. Нам представляется, что роль игнорируемых моделью парных потенциалов многочастичных вкладов в близкое действие должна быть различной для взаимодействия между слоями и внутри слоев. Именно поэтому в данной работе в близкое действующую часть парного потенциала (5) мы включаем множитель $G(\theta)$, зависящей от угла θ между вектором $\mathbf{R} = \mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j$ и осью c кристалла, полагая его равным

$$G(\theta) = (\sin^2 \theta / (1 + \gamma_{xy})^2 + \cos^2 \theta / (1 + \gamma_z)^2)^{-1/2} \quad (6)$$

для любой пары взаимодействующих ионов. Повторив оптимизацию структуры и расчет физических свойств K_2ZnF_4 с несколькими значениями параметров γ_{xy} , γ_z , мы установили, что удачным является выбор $\gamma_{xy} = 0.01$, $\gamma_z = -0.01$ (при этом, в частности, $a_p = 4.05$, $c_p = 13.36 \text{ \AA}$); эти же значения γ_{xy} , γ_z используются для K_2CuF_4 .

При расчете энергии решетки (2) дальнедействующие кулоновские вклады суммируются методом Эвальда. Вклады близкого действия суммируются непосредственно, причем непрерывность энергии как функции постоянных решетки и других структурных параметров обеспечивается тем, что для межслойных расстояний $R < R_{\text{max}}$ используются непосредственно формулы (4) и (5) (в данных расчетах эффективный радиус близкого действия выбирался равным $R_{\text{max}} = 8.7 \text{ \AA}$), для расстояний из интервала $R_{\text{max}} < R < R_0$ потенциал близкого действия аппроксимируется параболами $\alpha(R - R_0)^2$, а для $R > R_0$ потенциалы близкого действия полагаются равными нулю. Параметры α и R_0 определяются из условия непрерывности потенциала и его первой производной в точке $R = R_{\text{max}}$. Поскольку для ионов Cu^{2+} характерным является сильное электронно-колебательное взаимодействие, ян-теллеровская энергия кристалла K_2CuF_4 должна быть связана с нижним листом адиабатического потенциала кластеров $[\text{CuF}_6]^{4-}$. Поэтому ян-теллеровский вклад

в энергию полагается, как и в работах [4,5], равным

$$E_{JT} = - \sum_k \left[(V_e + PQ_a^{(k)})^2 \rho_k^2 - 2 (V_e + PQ_a^{(k)}) N_e \rho_k^3 \cos 3\varphi_k + N_e^2 \rho_k^4 \right]^{1/2}, \quad (7)$$

где индекс k нумерует все ионы Cu^{2+} в элементарной ячейке, координата $Q_a^{(k)}$ характеризует величину a_{1g} -искажения октаэдра ионов фтора вокруг k -го иона Cu^{2+} , а величины ρ_k, φ_k характеризуют e_g -искажения октаэдров

$$Q_\theta^{(k)} = \rho_k \cos \varphi_k, \quad Q_\epsilon^{(k)} = \rho_k \sin \varphi_k. \quad (8)$$

Константы ян-теллеровской связи V_e, P, N_e для 2E_g -терма октаэдрического кластера $[\text{CuF}_6]^{4-}$ рассчитаны в [13].

Подчеркнем, что выражение (7) для ян-теллеровской энергии кристалла является существенно многочастичным и не может быть представлено в виде суммы парных взаимодействий. В этом состоит главное отличие нашей модели от используемых ранее в [2,3].

2. Элементарная ячейка кристалла K_2CuF_4

Для описания рассматриваемых в данной работе и наблюдаемых экспериментально [9,10] кристаллических структур K_2CuF_4 удобно выбрать элементарную ячейку, содержащую восемь формульных единиц и имеющую форму прямоугольного параллелепипеда, ребрами которого являются векторы $\alpha_1 = (a, 0, 0), \alpha_2 = (0, b, 0), \alpha_3 = (0, 0, c)$. Если пренебречь малыми искажениями, отличающими структуру K_2CuF_4 от K_2ZnF_4 , то длины векторов α_i следующим образом связаны с длинами ребер тетрагональной элементарной ячейки K_2ZnF_4 : $a \approx \sqrt{2}a_p, b \approx \sqrt{2}a_p, c \approx 2c_p$ (элементарная ячейка K_2ZnF_4 повернута относительно элементарной ячейки K_2CuF_4 на 45° вокруг общей оси c). Координаты атомов K_2CuF_4 в долях векторов трансляций $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ приведены в табл. 1. Структура K_2CuF_4 совпадает со структурой K_2ZnF_4 (пространственная группа D_{4h}^{17}) в случае $a = b, u = v = 0$.

3. Оптимизация равновесной кристаллической структуры K_2CuF_4

Возникновение низкосимметричных искажений в K_2CuF_4 можно считать результатом конденсации одной из ян-теллеровски активных (т.е. создающих e_g -искажение фторовых октаэдров) колебательных мод кристалла K_2ZnF_4 . Все возникающие таким образом низкосимметричные структуры можно получить, если рассчитать фоновый спектр гипотетического кристалла K_2CuF_4 в тетрагональной фазе D_{4h}^{17} и проанализировать собственные векторы нестабильных (отвечающих отрицательным собственным значениям динамической матрицы) колебательных мод. Экспериментально наблюдаемой $D_{2h}^{(18)}$ -структуре

Координаты атомов в элементарной ячейке K_2CuF_4

Атом	Координаты (в долях $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$)			
Cu	$(0, 0, 0)$,	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$,	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$,	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$
F^a	$(\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + v, 0)$,	$(\frac{3}{4} - u, \frac{1}{4} - v, 0)$,	$(\frac{1}{4} + u, \frac{3}{4} + v, 0)$,	$(\frac{3}{4} + u, \frac{1}{4} - v, 0)$,
	$(\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - v, \frac{1}{4})$,	$(\frac{3}{4} - u, \frac{1}{4} + v, \frac{1}{4})$,	$(\frac{1}{4} + u, \frac{3}{4} - v, \frac{1}{4})$,	$(\frac{3}{4} + u, \frac{1}{4} + v, \frac{1}{4})$,
K, F^c	$(0, 0, \pm z)$,	$(\frac{1}{2}, 0, \pm z)$,	$(0, \frac{1}{2}, \pm z)$,	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \pm z)$

Пр и м е ч а н и е. Приведены координаты 28 из 56 атомов в элементарной ячейке. Для структуры D_{2h}^{18} координаты остальных 28 атомов получаются, если к приведенным в таблице координатам добавить вектор $(0, 0, \frac{1}{2})$; для структуры D_{2d}^{10} кроме добавления вектора $(0, 0, \frac{1}{2})$ следует сделать замену $u \rightarrow -u, v \rightarrow -v$. Символом F^c обозначены атомы фтора, находящиеся на оси с кристалла, символом F^a — атомы фтора в плоскостях, перпендикулярных оси с. Позиции атомов K и F^c совпадают; параметры, определяющие их координаты, обозначаются в тексте статьи z_K и z_F .

[¹⁰] соответствует конденсация моды X_7 в X -точке зоны Бриллюэна кристалла K_2ZnF_4 (нижний индекс соответствует номеру мало-го неприводимого представления по классификации Ковалева [¹⁴]). Рассчитав частоты колебаний тетрагонального кристалла K_2CuF_4 в X -точке, мы убедились в том, что мода $1X_7$ действительно является нестабильной. Смещениям атомов из их равновесных положений в D_{4h}^{17} -структуре K_2CuF_4 , связанным с модой $1X_7$, соответствуют ненулевые значения параметров u и v , задающих координаты фторов F^a , причем для моды $1X_7$ выполняется соотношение $u = -v$. При конденсации ян-теллеровской $1X_7$ -моды квадраты из атомов F^a в плоскостях, перпендикулярных оси с, превращаются в ромбы. Для кристалла K_2ZnF_4 имеются две колебательные моды симметрии X_7 . Вторая мода $2X_7$ вызывает повороты квадратов из атомов F^a , ей соответствуют параметры $u = v \neq 0$. Таким образом, структуре K_2CuF_4 может соответствовать конденсация некоторой линейной комбинации мод $1X_7$ и $2X_7$ (независимые значения параметров u, v).

Поскольку поляризация атомов описывается нами в рамках оболочечной модели, то для задания положений ионов F и K требуются два набора параметров: один набор параметров характеризует положение остовов (u, v, z_F, z_K), другой — сдвиг оболочек относительно остовов ($\Delta u, \Delta v, \Delta z_F, \Delta z_K$). Следовательно, как для структуры D_{2h}^{18} , так и для структуры D_{2d}^{10} энергия кристалла (1) является функцией одиннадцати параметров

$$E = E(a, b, c, u, v, z_F, z_K, \Delta u, \Delta v, \Delta z_F, \Delta z_K). \quad (9)$$

Оптимальные значения постоянных решетки и координат подрешеток определены нами путем минимизации энергии (9).

При произвольных значениях постоянных решетки и координат подрешеток энергии кристалла K_2CuF_4 со структурой D_{2h}^{18} и D_{2d}^{10} различны, однако минимизация энергии как для структуры D_{2h}^{18} , так и для

Структурные параметры K_2CuF_4

	$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$u = -v$	z_F	z_K
Расчет	5.81	26.29	0.009	0.149	0.354
Эксперимент [4]	5.86	25.42	0.018	0.151	0.357
Эксперимент [5]	5.88	25.51			

структуры D_{2d}^{10} приводит практически к одним и тем же значениям параметров кристаллической решетки (например, найденные постоянные решетки для структур D_{2h}^{18} и D_{2d}^{10} отличаются менее чем на 0.005 \AA). Энергии оптимизированных структур D_{2h}^{18} и D_{2d}^{10} также практически совпадают (отличаются менее чем на 1 см^{-1} в расчете на элементарную ячейку). Качественно этот результат понятен, так как структуры D_{2h}^{18} и D_{2d}^{10} отличаются лишь относительной ориентацией ян-теллеровских искажений в плоскостях CuF_2 , находящихся на расстоянии $c/2 \approx 13 \text{ \AA}$ (в D_{2h}^{18} эти искажения одинаковы, в D_{2d}^{10} — разного знака). Таким образом, наша модель демонстрирует возможность существования двух кристаллических модификаций K_2CuF_4 с пространственными группами D_{2d}^{10} и D_{2h}^{18} . По-видимому, обе эти структуры кристалла K_2CuF_4 реализуются [9,10].

Найденные в результате минимизации энергии параметры кристаллической структуры удовлетворяют двум соотношениям: $u = -v$, $a = b$. Первое соотношение означает, что искажение октаэдров ионов фтора в K_2CuF_4 имеет характер сжатия-растяжения длин связей $Cu-F$ без дополнительного поворота вокруг оси c , допускаемого группой симметрии D_{2h}^{18} (конденсация $1X_7$ -моды без примеси $2X_7$). Соотношение $a = b$ подтверждает правильность выбора тетрагональной элементарной ячейки при интерпретации D_{2h}^{18} -структуры кристалла [10].

Полученные значения параметров кристаллической решетки K_2CuF_4 приведены в табл. 2. Удовлетворительное согласие этих значений с данными эксперимента позволяет считать используемую нами модель достаточно надежной для расчета различных свойств кристалла K_2CuF_4 .

Величины a_{1g^-} и e_g -искажений октаэдров ионов фтора в K_2CuF_4 связаны со структурными параметрами соотношениями

$$Q_a = (a\sqrt{2} + cz_F - 6r_0)/\sqrt{6}, \quad r_0 = 2.03 \text{ \AA},$$

$$Q_\theta = (cz_F - a/\sqrt{2})/\sqrt{3}, \quad Q_\epsilon = \pm(u - v)a\sqrt{2}, \quad (10)$$

в которых явно учтено равенство постоянных решетки $a = b$.

4. Влияние давления на структуру кристалла K_2CuF_4

В присутствии гидростатического давления p низкотемпературные ($T = 0$) свойства кристалла определяются термодинамическим потенциалом

$$\Phi = E + pV, \quad (11)$$

где E — энергия кристалла (1), V — объем элементарной ячейки. Из условия минимума потенциала (11) мы определяем структурные пара-

Зависимость от давления рассчитанных структурных параметров K_2CuF_4

p , kbar	$a = b$, Å	c , Å	u	z_F	z_K
0	5.81	26.29	0.009	0.149	0.354
10	5.77	26.19	0.009	0.150	0.353
20	5.72	26.13	0.010	0.151	0.353
30	5.41	27.93	0.059	0.152	0.343
40	5.38	27.89	0.062	0.153	0.342
50	5.35	27.83	0.065	0.153	0.342

П р и м е ч а н и е. При $p \leq 20$ kbar $u = -v$, при $p \geq 25$ kbar $u = v$.

метры, соответствующие определенной величине давления. Рассчитанные при различных давлениях структурные параметры приведены в табл. 3. Отметим, что при всех давлениях сохраняется тетрагональность элементарной ячейки ($a = b$), однако барические зависимости структурных параметров K_2CuF_4 не являются непрерывными. При $p < 25$ kbar энергетически выгодным оказывается выполнение соотношения $u = -v$, а при $p \geq 25$ kbar возникает связь $u = v$. Таким образом, наша модель предсказывает для K_2CuF_4 структурный фазовый переход при $p \approx 25$ kbar. Группа симметрии кристалла в момент этого фазового перехода не изменяется, но микроскопическая структура существенно перестраивается: искаженная структура, связанная с конденсацией ян-теллеровской $1X_7$ -моды, превращается в искаженную структуру, порождаемую конденсацией «подворотной» $2X_7$ -моды (при низких давлениях октаэдры $[CuF_6]$ вытянуты вдоль направлений $(\alpha_1 \pm \alpha_2)$, а при высоких давлениях октаэдры вытянуты вдоль вектора α_3 и повернуты вокруг него на угол $\pm 4u$). Отметим, что микроскопической причиной появления новой искаженной структуры также является эффект Яна-Теллера, поскольку, как показывает расчет, поворот октаэдров ионов фтора энергетически выгоден лишь тогда, когда они значительно растянуты вдоль оси c вследствие ян-теллеровского взаимодействия. При моделировании влияния давления на свойства кристалла K_2ZnF_4 такого структурного превращения не обнаруживается.

Структурный фазовый переход должен вызвать скачкообразное изменение различных свойств K_2CuF_4 . Барические зависимости некоторых величин, характеризующих кристалл K_2CuF_4 и претерпевающих резкое изменение при структурном переходе, рассмотрены в следующих разделах. При этом предполагалось, что кристалл K_2CuF_4 имеет пространственную группу симметрии D_{2h}^{18} ; все рассчитанные свойства относятся к монокристаллическому образцу. Расчеты проводились с использованием программы ICSMS [12], которая модифицирована с целью включения ян-теллеровских вкладов в энергию (7). Исходный текст программы ICSMS адаптирован для проведения расчетов на IBM-совместимых компьютерах в системе программирования Microsoft Fortran Power Station.

5. Упругие и диэлектрические постоянные

Рассчитанные для D_{2h}^{18} -структуры K_2CuF_4 упругие и диэлектрические постоянные приведены в табл. 4 и 5. Специфической особенностью кристалла K_2CuF_4 , орторомбического по симметрии, не имеющего тетрагональной элементарной ячейки, является эквивалентность его отклика на четные воздействия, действующие вдоль направлений X, Y (однородные напряжения), и, с другой стороны, неэквивалентность этих направлений для нечетных возмущений (электрическое поле). Таким образом, независимых упругих постоянных оказывается всего шесть ($C_{11} = C_{22}, C_{13} = C_{23}, C_{44} = C_{55}$), а диэлектрических проницаемостей — три ($\epsilon_{xx} \neq \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$). Отметим, что микроскопической причиной количественно малого различия величин ϵ_{xx} и ϵ_{yy} является межслоевое взаимодействие в кристалле; экспериментально это малое различие не регистрируется [2]. Экспериментальные данные о величинах упругих постоянных кристалла K_2CuF_4 отсутствуют.

Анализируя рассчитанные зависимости диэлектрических и упругих постоянных от давления, можно отметить, что выше точки фазового перехода ($p = 25$ kbar) слоистый характер кристалла K_2CuF_4 делается значительно менее ярко выраженным ($\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy} \approx \epsilon_{zz}$); разность ($C_{33} - C_{11}$) при $p = 20$ kbar равна 16.4 GPa, а при 50 kbar — 5.8 GPa.

Таблица 4

Зависимость от давления упругих постоянных K_2CuF_4

p , kbar	C_{11} , GPa	C_{33} , GPa	C_{12} , GPa	C_{13} , GPa	C_{44} , GPa	C_{66} , GPa
0	90.5	94.4	23.4	38.9	28.9	33.1
10	94.4	105.2	23.6	47.4	28.9	39.6
20	97.3	113.7	22.4	56.4	28.9	47.1
30	129.7	133.6	12.9	64.5	27.8	27.3
40	141.3	146.3	17.4	67.1	27.2	29.2
50	152.4	158.2	21.8	69.7	26.6	30.8

Таблица 5

Зависимость от давления диэлектрических постоянных K_2CuF_4

p , kbar	Эксперимент [2]	Расчет						
	0	0	10	20	30	40	50	
$\epsilon(0)$	xx	8.29	8.85	8.29	7.80	6.23	6.13	6.06
	yy	8.29	8.84	8.28	7.80	6.14	6.04	5.96
	zz	5.32	5.43	5.31	5.24	6.44	6.31	6.20
$\epsilon(\infty)$	xx	2.0	2.08	2.11	2.13	2.22	2.25	2.27
	yy	2.0	2.08	2.11	2.13	2.22	2.25	2.27
	zz	2.2	2.08	2.11	2.13	2.16	2.18	2.20

6. Частоты фундаментальных колебаний

Используемая нами модель для энергии ян-теллеровского кристалла (неэмпирические парные потенциалы и константы ян-теллеровской связи; отсутствие подгочных параметров (за исключением γ_{xy} , γ_z), откалиброванных при компьютерном моделировании K_2ZnF_4) дает хорошее согласие рассчитанного фононного спектра с результатами измерений ИК-спектра [2] и спектра комбинационного рассеяния света [15] K_2CuF_4 . Многочастичная ян-теллеровская часть энергии (7) дает специфические вклады в динамическую матрицу; по-видимому, в предшествующих расчетах динамики ян-теллеровских кристаллов такого рода вклады не рассматривались. Отметим, кроме того, что в нашем подходе расчету динамики решетки предшествует оптимизация структуры кристалла с использованием той же самой модели для энергии. Тем самым мы гарантируем, что вторые производные энергии (динамическая матрица) вычисляются действительно в равновесных положениях атомов. Нам представляется, что для расчета динамики ян-теллеровских соединений следует выбирать такую энергетическую модель, в рамках которой воспроизводится ян-теллеровски искаженная структура кристалла. В этом смысле расчеты, основывающиеся на экспериментальных данных о геометрии решетки (например, [2,3]), могут оказаться менее информативными и надежными.

Для расчета колебательного спектра K_2CuF_4 со структурой D_{2h}^{18} выбиралась примитивная элементарная ячейка (содержит 14 атомов), ребрами которой являются векторы $A_1 = -\alpha_1/2 + \alpha_3/4$, $A_2 = \alpha_1/2 + \alpha_3/4$, $A_3 = \alpha_2$. Удвоение элементарной ячейки (по сравнению с K_2ZnF_4), вызванное ангармоническим ян-теллеровским взаимодействием, приводит к смешиванию колебательных мод в Γ и X -точках зоны Бриллюэна.

Частоты длинноволновых ИК-активных колебаний приведены в табл. 6, а колебаний, активных в спектрах комбинационного рассеяния света, — в табл. 7. Рассчитанные зависимости активных в спектрах комбинационного рассеяния A_g -колебаний от давления приведены в табл. 8.

Структурный переход при $p = 25$ кбар должен привести не только к резкому изменению колебательных частот, но и к изменению поляризационных зависимостей интенсивностей линий. Линии в рамановском спектре, соответствующие A_g -колебаниям, обозначены в [15] 6^s , 11^s , 15^s

Таблица 6

Частоты длинноволновых оптических фононов K_2CuF_4 , активных в ИК-спектре (cm^{-1})

Поляризация	Расчет (фононы B_{3u})*	Эксперимент [2]
$E \perp C$	109, 123, 158, 172,	105, 112, 143, 155,
	204, 283, 431	221, 261, 484
$E \parallel C$	170, 282, 390	173, 280, 415

* Для группы симметрии D_{2h}^{18} активными в поляризации $E \perp C$ являются фононы симметрии B_{2u} и B_{3u} ; расчет дает близкие частоты для фононов B_{2u} - и B_{3u} -типа, экспериментально это различие, по-видимому, не наблюдается, поэтому в табл. 6 приведены частоты B_{3u} -фононов.

Таблица 7

Частоты колебаний K_2CuF_4 , активных в спектрах комбинационного рассеяния света (cm^{-1})

Неприводимое представление	Расчет	Эксперимент [15]
A_g	102, 187, 270, 434	110, 189, 334, 409
B_{1g}	150, 270, 289, 545	110, ..., 301, 529
B_{2g}	82, 110, 143, 177, 272	58, 107, 148, 148, 256
B_{3g}	75, 110, 117, 177, 272	70, 107, 145, 154, 263

Таблица 8

Зависимость от давления частот A_g -колебаний K_2CuF_4

p , kbar	6^s , cm^{-1}	11^s , cm^{-1}	15^s , cm^{-1}	16^s , cm^{-1}
0	102	187	270	434
10	100	195	298	440
20	96	202	323	450
30	150	231	272	359
40	162	240	289	362
50	172	250	303	365

и 16^s . Линия 6^s наблюдается только в XX -поляризации, 11^s — только в ZZ -поляризации, 15^s и 16^s — в обеих поляризациях [15]. Четыре типа A_g -колебаний K_2CuF_4 генетически связаны с $1\Gamma_1$ - (колебания атомов F^c вдоль оси c), $2\Gamma_1$ - (колебания атомов K вдоль оси c), $1X_7$ - и $2X_7$ -модами тетрагонального кристалла K_2ZnF_4 . Анализ собственных векторов динамической матрицы показывает, что при $p < 25$ kbar линиям 16^s и 15^s соответствует линейная комбинация $1\Gamma_1$ - и $1X_7$ -мод ($16^s \sim (1\Gamma_1) + 0.7(1X_1)$, $15^s \sim -0.7(1\Gamma_1) + (1X_1)$), линии 11^s соответствует $2\Gamma_1$ -мода, линии 6^s — $2X_7$ -мода. Выше точки фазового перехода состав собственных векторов существенно меняется; линии 16^s соответствует мода $1\Gamma_1$ с небольшой примесью $2X_7$, линии 15^s — $1X_7$ -мода, а линиям 11^s и 6^s соответствуют линейные комбинации $2\Gamma_1$ - и $2X_7$ -мод. Следовательно, можно ожидать, что при давлении $p > 25$ kbar линии 16^s , 11^s и 6^s будут наблюдаться как в XX -, так и в ZZ -поляризации. При нулевом давлении интенсивность линии 16^s одинакова в XX - и ZZ -поляризациях, а линия 15^s более интенсивна в ZZ -поляризации [15]. Поскольку линия 15^s при любом давлении связана преимущественно с $1X_7$ -модой, то и выше точки фазового перехода она должна быть более интенсивной в ZZ -поляризации.

7. Спектр оптического поглощения и g -тензор

В спектре оптического поглощения K_2CuF_4 экспериментально наблюдаются четыре полосы [16], которые можно идентифицировать с $d-d$ -переходами [13]. Энергии этих переходов обозначим Δ_0 , Δ_ξ , Δ_η , Δ_ζ . Теоретические значения энергий $d-d$ -переходов можно оценить в

Зависимость от давления энергий $d-d$ -переходов и g -тензора K_2CuF_4

p , kbar	Δ_0 , cm^{-1}	Δ_ξ , cm^{-1}	Δ_η , cm^{-1}	Δ_ζ , cm^{-1}	g_a	g_c
0	3287	7370	8083	8239	2.58	2.16
10	3172	7455	8219	8230	2.55	2.20
20	3058	7540	8351	8198	2.51	2.26
30	4798	9746	9746	8632	2.17	2.77
40	5118	10094	10094	8916	2.16	2.74
50	5394	10405	10405	9173	2.16	2.72

рамках кластерного приближения. Используя параметр кристаллического поля $10D_q = 6023 \text{ cm}^{-1}$ [13], константы электронно-колебательной связи для 2E_g - и ${}^2T_{2g}$ -термов кластера $[CuF_6]^{4-}$ [13] и рассчитав величины искажений (10) кластера $[CuF_6]^{4-}$ по данным табл. 3, мы нашли зависимость энергий $d-d$ -переходов от давления. Полученные результаты приведены в табл. 9.

Рассматривая во втором порядке теории возмущений расщепление основного 2A_g -состояния иона Cu^{2+} в K_2CuF_4 под влиянием магнитного поля и спин-орбитального взаимодействия, мы получили выражения для компонент g -тензора

$$g_a = 2 - \lambda \left[\left(\sqrt{3} \sin(\varphi/2) + \cos(\varphi/2) \right)^2 / \Delta_\xi + \left(\sqrt{3} \sin(\varphi/2) - \cos(\varphi/2) \right)^2 / \Delta_\eta \right],$$

$$g_c = 2 - 8\lambda (\cos^2(\varphi/2)) / \Delta_\zeta, \quad (12)$$

где угол φ характеризует e_g -искажение кластера $[CuF_6]^{4-}$ (см. (8)), λ — константа спин-орбитального взаимодействия иона Cu^{2+} ($\lambda = -830 \text{ cm}^{-1}$ [17]). Зависимости g_a , g_c от давления приведены в табл. 9. Экспериментальные значения $g_a = 2.29$, $g_c = 2.09$ [1] (при $p = 0$). Поскольку угол φ и энергии $d-d$ -переходов скачком изменяются в момент структурного перехода, то и компоненты g -тензора при $p = 25$ kbar будут претерпевать скачок $\Delta g_a \approx -0.3$, $\Delta g_c \approx 0.5$. Таким образом, исследование оптического спектра или спектра ЭПР K_2CuF_4 при различных давлениях может служить методом регистрации предсказываемого теоретически фазового перехода.

Таким образом, хорошее согласие полученных в работе значений структурных параметров, диэлектрических постоянных, колебательных частот K_2CuF_4 с данными эксперимента демонстрирует адекватность расчета свойств ян-теллеровского кристалла в рамках выбранной нами модели. Важным аргументом в пользу корректности используемых приближений мог бы послужить факт экспериментальной регистрации предсказываемого для K_2CuF_4 структурного фазового перехода с давлением.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Конкурсного центра грантов ГК РФ по высшему образованию (грант 94-9.1-104).

Список литературы

- [1] Computer Simulation of Solids / Ed. C.R.A. Catlow, W.C. Mockodt. Berlin (1982), 320 p.
- [2] Strobel K., Geick R. J. Phys. C **15**, 10, 2105 (1982).
- [3] Koval S., Migoni R., Bonadeo H. J. Phys.: Cond. Matter. **4**, 20, 4759 (1992).
- [4] Шашкин С.Ю., Никифоров А.Е. ФТТ **29**, 10, 3133 (1987).
- [5] Никифоров А.Е., Шашкин С.Ю. Спектроскопия кристаллов. Л. (1989). С. 44-61.
- [6] Reinen D., Krause S. Inorg. Chem. **20**, 9, 2750 (1981).
- [7] Natsume Y., Yamada I. J. Phys. Soc. Jap. **54**, 11, 4410 (1985).
- [8] Herdtweck E., Babel D. Z. Kristallogr. **153**, 1, 189 (1980).
- [9] Haegeler R., Babel D. Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 11 (1974).
- [10] Hidaka M., Walker P.J. Solid State Commun. **31**, 5, 383 (1979).
- [11] Tsukuda N., Okazaki A. J. Phys. Soc. Jap. **33**, 4, 1088 (1972).
- [12] Мазуренко В.Г., Никифоров А.Е., Шашкин С.Ю. ФТТ **34**, 2, 561 (1992).
- [13] Shashkin S.Yu., Goddard W.A. Phys. Rev. **B33**, 2, 1353 (1986).
- [14] Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев (1961), 154 с.
- [15] Totani M., Fukada Y., Yamada I. Phys. Rev. **B40**, 15, 10577 (1989).
- [16] Laiho R. Phys. Stat. Sol. (b) **69**, 2, 579 (1975).
- [17] Shenstone A.G., Wilets J. Phys. Rev. **83**, 1, 104 (1951).