

## Полуэмпирическая модель для расчета динамики решетки ян-теллеровского оксида $\text{La}_2\text{CuO}_4$

© А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин

Уральский государственный университет,  
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 26 июня 1996 г.  
В окончательной редакции 13 января 1997 г.)

На основе расчета свойств кристаллов  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  определены эмпирические парные потенциалы, которые используются для расчета структуры, динамики решетки и некоторых свойств  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Разработанная модель отличается от ранее предложенных. Во-первых, учитываются многочастичные ян-теллеровские вклады в энергию и динамическую матрицу кристалла. Во-вторых, аналитические выражения для парных потенциалов содержат дополнительное слагаемое, описывающее близкоедействующее электростатическое экранирование. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Традиционный подход к расчету динамики решетки и физических свойств идеальных и дефектных ионных диэлектриков состоит в использовании приближения парных взаимодействий [1]. Естественно, что адекватность модели парных взаимодействий полностью определяется надежностью используемых межйонных потенциалов (в предположении малости многочастичных взаимодействий). Наиболее привлекательным способом получения парных потенциалов является их неэмпирический квантово-механический расчет. Неэмпирические потенциалы можно без ограничений использовать для анализа свойств кристаллов различных структурных типов, для моделирования свойств материалов в присутствии внешних воздействий (поля, давление). Существенно, что любые расхождения между величинами, полученными в неэмпирическом расчете и измеренными экспериментально, являются следствием хорошо осознаваемых приближений. Кроме того, ценность неэмпирического подхода заключается в обосновании применяемых и в стимулировании новых полуэмпирических моделей. В качестве примера успешного использования неэмпирических потенциалов можно сослаться на наши расчеты свойств КФ [2] и перовскитоподобных фторидов [3–5].

Наряду с неэмпирическими широко используются эмпирические потенциалы, полученные в результате подгонки некоторых рассчитываемых свойств кристаллов под экспериментальные данные [1]. Ионные оксиды являются, по-видимому, кристаллами, для которых получение универсальных неэмпирических потенциалов оказывается чрезвычайно сложной задачей. Это связано с нестабильностью свободного иона  $\text{O}^{2-}$  и, следовательно, с невозможностью квантово-механического расчета энергии взаимодействия пары  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ . Парные потенциалы  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$ , рассчитанные с использованием стабилизации иона  $\text{O}^{2-}$  путем замены истинного заряда ядра на увеличенный эффективный заряд [6] или посредством электрического поля окружающих точечных зарядов [7], качественно отличаются от эмпирического потенциала: близкоедействующие вклады рассчитанных потенциалов соответствуют отталкиванию, тогда как эмпирический потенциал имеет характер притяжения [8].

Для эффективного моделирования свойств кристаллов необходимо, чтобы парные потенциалы (неэмпирические или эмпирические) были заданы аналитическими выражениями. В случае ионных диэлектриков обычно предполагается, что потенциалы  $V_{ij}$ , описывающий парное взаимодействие (точнее, энергию пары)  $i$ -го и  $j$ -го ионов, находящихся на расстоянии  $r$ , имеет вид

$$V_{ij} = Z_i Z_j / r + U_{ij}, \quad (1)$$

где  $Z_i, Z_j$  — заряды ионов. Первое слагаемое в (1) соответствует энергии взаимодействия пары ионов, рассматриваемых как точечные заряды. Второе слагаемое  $U_{ij}$  содержит близкоедействующие квантово-механические вклады (обменное и ван-дер-ваальсово взаимодействия) и электростатические поправки, отличающие классическое кулоновское взаимодействие ионов от взаимодействия точечных зарядов. Выбор модельного аналитического выражения для  $U_{ij}$  должен иметь убедительное физическое обоснование (в противном случае может оказаться невозможной интерпретация микроскопических механизмов, приводящих к появлению тех или иных макроскопических свойств кристаллов).

В большинстве работ (например, [9–12]) квантово-механические вклады, присутствующие в  $U_{ij}$ , аппроксимируют потенциалом Борна–Майера  $g_{ij}(r)$ , а электростатические поправки интерпретируют в рамках оболочечной модели [13], т. е. полагают

$$U_{ij} = g_{ij}(r) + U_{ij}^{\text{pol}}, \quad (2)$$

где

$$g_{ij}(r) = C_{ij} \exp(-D_{ij}r) - \lambda_{ij}/r^6, \quad (3)$$

$$U_{ij}^{\text{pol}} = \frac{X_i X_j}{r} + \frac{Y_i X_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i|} + \frac{X_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{l}_j|} + \frac{Y_i Y_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{l}_i + \mathbf{l}_j|} - \frac{Z_i Z_j}{r} + \frac{1}{2} K_i l_i^2 + \frac{1}{2} K_j l_j^2. \quad (4)$$

Здесь  $X_i, Y_i$  — заряды остова и оболочки  $i$ -го иона ( $Z_i = X_i + Y_i$ ),  $\mathbf{l}_i$  — 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. Таким образом, в традиционных парных потенциалах электростатические поправки сводятся к диполь-дипольным и диполь-точечным взаимодействиям, возникающим вследствие поляризации ионов. Поскольку при типичных для кристаллов межионных расстояниях электронные плотности ближайших, вторых (а в ряде случаев и более далеких), соседей существенно перекрываются и взаимопроникают, качественно понятно, что поляризационные слагаемые (4) (которые, безусловно, доминируют на больших расстояниях) не могут адекватно воспроизвести электростатическое взаимодействие. Попытки использовать выражение (2) для аппроксимации эмпирических потенциалов приводят к некоторым нефизическим результатам, в частности к положительным зарядам электронных оболочек катионов [9–12].

Анализ рассчитанных нами неэмпирических потенциалов  $F^- - F^-$ ,  $K^+ - F^-$  [2] и  $Cu^{2+} - F^-$  [14] также свидетельствуют о необходимости включения в  $U_{ij}$  короткодействующего слагаемого, описывающего взаимопрониновение электронных плотностей ионов. В данной работе получены параметры эмпирических потенциалов  $O^{2-} - O^{2-}$ ,  $Ni^{2+} - O^{2-}$ ,  $La^{3+} - O^{2-}$ ,  $Ca^{2+} - O^{2-}$ ,  $Sr^{2+} - O^{2-}$  с учетом этого дополнительного слагаемого. Потенциалы используются для расчета некоторых свойств  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $La_2NiO_4$  и  $La_2CuO_4$ , причем при расчете  $La_2CuO_4$  кроме парных взаимодействий в энергию этого кристалла аналогично [5] включаются многочастичные ян-теллеровские вклады.

### 1. Модельное выражение для энергии кристалла и определение параметров парных потенциалов

Энергию (строго говоря, адиабатический потенциал кристалла) в расчете на элементарную ячейку мы представляем в виде суммы точного и ян-теллеровского вкладов (последний учитывается, конечно, только для  $La_2CuO_4$ )

$$E = E_{lat} + E_{JT}. \tag{5}$$

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

$$E_{lat} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \tilde{V}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_i K_i I_i^2, \tag{6}$$

где введено обозначение

$$\tilde{V}_{ij} = V_{ij} - \frac{1}{2} K_i I_i^2 - \frac{1}{2} K_j I_j^2,$$

индекс  $i$  нумерует все ионы в элементарной ячейке, а  $j$  — все ионы кристалла. Многочастичный ян-теллеровский вклад в энергию аппроксимируем, как и в [3,5,14], суммой выражений для нижних листов адиабатических потенциалов кластеров  $[CuO_6]$

$$E_{JT} = - \sum_k |V_e| (Q_\theta^2(k) + Q_\varepsilon^2(k))^{1/2}, \tag{7}$$

где индекс  $k$  нумерует все ионы  $Cu^{2+}$  в элементарной ячейке, а симметризованные координаты  $Q_\theta$ ,  $Q_\varepsilon$  характеризуют  $e_g$ -искажения кислородных октаэдров вокруг ионов меди. Оценка константы линейной ян-теллеровской связи для кластера  $[CuO_6]$  с расстоянием  $R(Cu-O) = 3.9$  а.е. (среднее расстояние  $Cu-O$  в  $La_2CuO_4$ ) методом [15] дает  $V_e = -0.03$  а.е. Квадратичными ян-теллеровскими членами в данном случае пренебрегаем, поскольку их роль оказалась несущественной при моделировании свойств  $K_2CuF_4$  [5].

Для парных потенциалов мы используем выражение (1), в котором вместо (2) полагаем

$$U_{ij} = f_{ij}(r) + g_{ij}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{I}_i + \mathbf{I}_j|) + U_{ij}^{pol}. \tag{8}$$

Выражения для борн-майеровского и поляризационных вкладов даются формулами (3) и (4). Слагаемое

$$j_{ij}(r) = -A_{ij} \exp(-B_{ij}r)/r \tag{9}$$

описывает эффекты взаимопрониновения (или экранирования) электронных плотностей взаимодействующих ионов. Заметим, что в отличие от предшествующих работ [6–11] борн-майеровский вклад в потенциал (8) рассматривается нами как функция расстояния между оболочками, а не между остовами ионов.

При интерпретации параметров парных потенциалов мы придерживаемся схемы, отработанной при моделировании фторидов [2–5,14]. Заряды всех ионов и их оболочек считаем фиксированными, а именно заряды ионов  $Z_i$  полагаем равными их формальным значениям, соответствующим приближению чисто ионной связи ( $-2$  для кислорода,  $+2$  для меди и т. д.), заряды всех оболочек  $Y_i = -6$ ; следовательно,  $X_i = Z_i - Y_i$ . Таким образом, варьируемыми параметрами оболочечной модели остаются лишь упругие постоянные  $K_i$  для каждого иона. По нашему мнению, такой подход оправдан, так как единственной физической характеристикой свободного иона по отношению к электрическому полю является его поляризуемость  $\alpha_i$ , которая в рамках оболочечной модели может быть записана как

$$\alpha_i = Y_i^2 / K_i. \tag{10}$$

В соответствии со своим физическим смыслом поправочный кулоновский вклад (9) может быть рассчитан непосредственно. Для этого нужно рассчитать энергию электростатического взаимодействия двух зарядовых облаков, плотности которых соответствуют недеформированным зарядовым плотностям свободных ионов, находящихся на определенном расстоянии. В данной работе электростатическая энергия взаимодействия пар недеформированных ионов  $O^{2-} - O^{2-}$ ,  $Ni^{2+} - O^{2-}$ ,  $La^{3+} - O^{2-}$ , а также  $Ca^{2+} - O^{2-}$  и  $Sr^{2+} - O^{2-}$  рассчитывалась для расстояний от 3.5 до 7.7 а.е. с шагом 0.2 а.е. Разность полной электрической энергии и энергии взаимодействия точечных зарядов  $Z_i Z_j / r$  аппроксимировалась формулой (9), а параметры  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  определялись методом наименьших

квадратов. Как уже упоминалось, свободный ион  $O^{2-}$  оказывается нестабильным, и поэтому для построения его электронной плотности использовались волновые функции [16], рассчитанные для иона  $O^{2-}$ , помещенного в потенциальную яму, создаваемую заряженной сферой (заряд сферы +2), которая имитирует стабилизирующее кристаллическое окружение. Электронные плотности катионов  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $La^{3+}$  строились с использованием волновых функций [17] и [18] (в последнем случае волновые функции  $La^{3+}$  полагались такими же, как и для нейтрального атома La, однако  $5d$ - и  $6s$ -состояния считались незаселенными). Электростатическая энергия вычислялась методом [19], который позволяет свести задачу к численному расчету определенных двойных интегралов. Полученные нами параметры  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  приведены в табл. 1. Следует отметить, что выбранная нами аналитическая форма кулоновской поправки (9) работает весьма успешно. Для  $O^{2-}-O^{2-}$  она воспроизводит результаты численного расчета с ошибкой не более 1%, худшее воспроизведение численных результатов имеет место в случае  $Sr^{2+}-O^{2-}$  (при малых и больших расстояниях ошибка достигает 9%).

При дальнейшем определении параметров парных потенциалов мы делаем следующие предположения. Близкодействующими вкладами ( $f_{ij} + g_{ij}$ ) в катион-катионные потенциалы мы пренебрегаем (например, в  $La_2NiO_4$  близкодействующая поправка (9) для ближайших пар  $Ni^{2+}-O^{2-}$  и  $O^{2-}-O^{2-}$  имеет значения  $-0.0475$  и  $-0.0362$  а.е., а для ближайшей пары  $La^{3+}-Ni^{2+}$  равна  $-0.0001$  а.е.). Ван-дер-ваальсов вклад считаем отличным от нуля лишь для взаимодействия  $O^{2-}-O^{2-}$ . Предполагаем, что короткодействующие потенциалы  $Cu^{2+}-O^{2-}$  и  $Ni^{2+}-O^{2-}$  различаются пренебрежимо мало (аналогичное предположение относительно потенциалов  $Cu^{2+}-F^-$  и  $Zn^{2+}-F^-$  оказалось вполне оправданным [4]), а все отличия свойств кристаллов  $La_2NiO_4$  и  $La_2CuO_4$  обусловлены ян-теллеровским вкладом в энергию последнего. С учетом сделанных предположений параметры борн-майеровских потенциалов  $O^{2-}-O^{2-}$ ,  $Ni^{2+}-O^{2-}$  и постоянные олов-оболочка  $K_O$ ,  $K_{Ni}$  определяются из условия наилучшего воспроизведения нашей моделью экспериментально наблюдаемых свойств кристалла NiO. Для подгонки потенциалов  $O^{2-}-O^{2-}$ ,  $Ni^{2+}-O^{2-}$  использовались постоянная решетки, упругие постоянные, диэлектрические постоянные и частоты фононов в  $\Gamma$ - и  $L$ -точках зоны Бриллюэна. Соответствующие экспери-

**Таблица 1.** Параметры рассчитанного короткодействующего потенциала (9), ответственного за учет взаимопроникновения электронных плотностей ионов (атомные единицы)

Ионы	A	B
$O^{2-}-O^{2-}$	44.8624	1.05927
$Ni^{2+}-O^{2-}$	20.3381	1.30241
$La^{3+}-O^{2-}$	85.6232	1.27665
$Ca^{2+}-O^{2-}$	23.9531	1.30926
$Sr^{2+}-O^{2-}$	51.2864	1.27689

**Таблица 2.** Постоянные решетки ( $\text{\AA}$ ), упругие постоянные (GPa), диэлектрические постоянные и колебательные частоты (THz) в точках  $\Gamma$ ,  $L$  и  $X$  зоны Бриллюэна для кубических оксидов NiO, CaO, SrO (данные экспериментов\* и расчетные значения)

Параметр	NiO		CaO		SrO	
	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет
$a$	4.17	4.48	4.81	5.29	5.16	5.78
$c_{11}$	270	327	226	227	173	181
$c_{12}$	125	107	62	61	45	44
$\epsilon_\infty$	5.7	2.1	3.3	2.0	3.5	2.0
$\epsilon_0$	12.7	10.8	11.1	11.5	13.1	13.5
$\omega_{TO}(\Gamma)$	11.6	9.7	8.8	8.4	6.8	6.5
$\omega_{LA}(L)$	10.0	11.1	10.6	11.8	7.2	7.1
$\omega_{TA}(L)$	6.2	5.3	5.5	5.4	3.2	3.2
$\omega_{LO}(L)$	16.3	16.2	15.0	16.0	13.1	14.9
$\omega_{TO}(L)$	10.4	10.4	8.5	9.7	8.5	9.2
$\omega_{LA}(X)$	8.0	8.4	8.8	7.5	5.9	2.6
$\omega_{TA}(X)$	5.0	5.3	6.5	5.4	3.8	3.4
$\omega_{LO}(X)$	14.0	13.5	12.1	10.1	10.0	6.4
$\omega_{TO}(X)$	12.3	12.1	9.4	7.9	7.6	4.9

\* Мы используем экспериментальные данные, собранные в работе [9].

ментальные и рассчитанные значения для NiO приведены в табл. 2. Там же приведены рассчитанные с подогнанными потенциалами частоты фононов в  $X$ -точке, которые хорошо согласуются с данными эксперимента. Все представленные в данной работе расчеты свойств кристаллов выполнены с использованием комплекса программ ICSMS [4,5].

Полученные при моделировании NiO потенциалы мы предполагаем использовать для расчета свойств других кристаллов. Результаты моделирования CaO, SrO,  $La_2NiO_4$  демонстрируют допустимость этого предположения. Параметры  $C$ ,  $D$  парных потенциалов  $Ca^{2+}-O^{2-}$ ,  $Sr^{2+}-O^{2-}$ , а также константы  $K_{Ca}$  и  $K_{Sr}$  были получены (при фиксированном потенциале  $O^{2-}-O^{2-}$ ) подгонкой по тому же набору экспериментальных данных для CaO и SrO, что и в случае NiO (первые десять строк табл. 2). Контрольные расчеты колебательных частот в  $X$ -точке в определенной степени свидетельствуют об адекватности полученных парных потенциалов. Наибольшие расхождения  $X$ -частот с экспериментом имеют место для кристалла SrO, что представляется естественным, так как расстояние  $O^{2-}-O^{2-}$  здесь на  $0.7 \text{\AA}$  превышает расстояние  $O^{2-}-O^{2-}$  в кристалле NiO, для которого подгонялся потенциал  $O^{2-}-O^{2-}$ . Как следует из анализа табл. 2, основные свойства оксидов NiO, CaO, SrO воспроизводятся в рамках нашей модели с погрешностью, не превышающей 20%; более существенные расхождения получаются для высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$ .

Параметры потенциала  $La^{3+}-O^{2-}$  и постоянная  $K_{La}$  определялись из условия наилучшего воспроизведения кристаллической структуры  $La_2NiO_4$ . Пренебрегая возможными малыми орторомбическими искаже-

ниями оптимизируем структурные параметры  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  в предположении тетрагональной группы симметрии  $I4/mmm(D_{4h}^{17})$ . Этими структурными параметрами являются постоянные решетки  $a = 3.869 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.664 \text{ \AA}$  и координаты подрешеток  $z_{\text{La}} = 0.372$ ,  $z_{\text{O}} = 0.177$  (приведены экспериментальные значения для кристалла  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  с небольшим нарушением стехиометрии [20]). Рассчитанные значения структурных параметров составляют  $a = 3.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.17 \text{ \AA}$ ,  $z_{\text{La}} = 0.364$ ,  $z_{\text{O}} = 0.174$ .

Параметры  $C$ ,  $D$  отталкивающей части борн-майеровских потенциалов, найденные с использованием эмпирических данных, представлены в табл. 3. Постоянная в ван-дер-ваальсовом слагаемом потенциала  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  имеет значение  $\lambda_{\text{OO}} = 4.513 \text{ а.у.}$ ; постоянные остов-

**Таблица 3.** Параметры короткодействующих потенциалов, найденные с использованием эмпирических данных (атомные единицы)

Ионы	$C$	$D$
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	21.7	1.320
$\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$	62.8	1.630
$\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}$	250.0	1.650
$\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$	129.2	1.636
$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	205.2	1.599

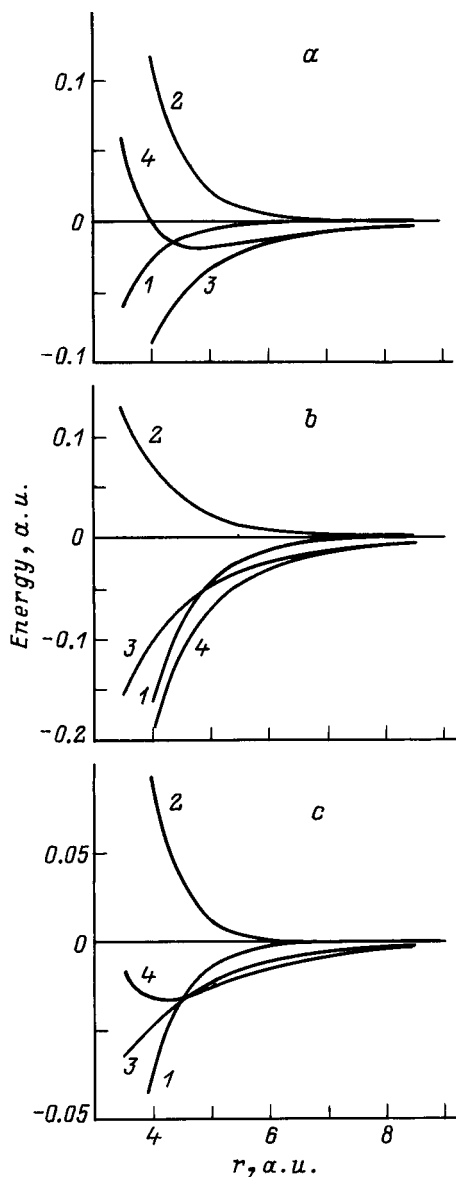
оболочка равны  $K_{\text{O}} = 3.99$ ,  $K_{\text{Ni}} = 36.7$ ,  $K_{\text{La}} = 40.0$ ,  $K_{\text{Ca}} = 6.53$ ,  $K_{\text{Sr}} = 3.56 \text{ а.у.}$

На рис. 1,  $a, b$  приведены зависимости полученных в данной работе эмпирических парных потенциалов  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$  и  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  от расстояния  $r$  между остовами ионов; для каждого расстояния  $r$  величины сдвигов оболочек находились численно из условия минимума полной энергии пары взаимодействующих ионов. Рис. 1 демонстрирует важную роль кулоновской экранировки (9) для актуальных межионных расстояний. В случае анион-анионного потенциала эта поправка совпадает по порядку величины с поляризационным вкладом, и их совместное действие обеспечивает притягивающий характер потенциала  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  для любых расстояний. Без введения кулоновской экранировки притягивающий характер потенциала  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  на малых расстояниях может быть объяснен лишь аномально большим ван-дер-ваальсовым слагаемым, хотя расчет потенциала методом конфигурационного взаимодействия [6] не обнаруживает сколько-нибудь существенного дисперсионного взаимодействия. Для сравнения на рис. 1,  $c$  приведен неэмпирический потенциал  $\text{F}^{-}-\text{F}^{-}$  из [2]; в отличие от  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  на малых расстояниях он имеет характер отталкивания, однако при расстояниях, больших 5 а.у., типичных для кристаллических фторидов, неточечному взаимодействию  $\text{F}^{-}-\text{F}^{-}$  также соответствует притяжение. Заметим, что, хотя анионы  $\text{O}^{2-}$  и не являются ближайшими соседями, вклад  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  в полную энергию близкодействия кристалла является существенным; например, для  $\text{NiO}$  полная энергия близкодействия равна 0.2292 а.у., а вклад атомов кислорода составляет -0.0331 а.у.; для  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  эти величины равны 0.8639 и -0.1269 а.у. соответственно.

## 2. Результаты расчета физических свойств $\text{La}_2\text{NiO}_4$ и $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Модельные выражения для энергии кристаллов и параметры парных потенциалов, установленные в предыдущем разделе, использовались для расчета колебательных частот, упругих и диэлектрических постоянных оксидов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Структурные параметры  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (в предположении тетрагональной группы симметрии  $I4/mmm$ ) получены



**Рис. 1.** Парные потенциалы  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$  ( $a$ ),  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  ( $b$ ),  $\text{F}^{-}-\text{F}^{-}$  ( $c$ ). 1 — экранировочный вклад  $g$ , 2 — борн-майеровский вклад  $f$ , 3 — поляризационный вклад, 4 — полный потенциал (без вклада точечных зарядов).

**Таблица 4.** Частоты фононов (THz) в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна для кристаллов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 

Неприводимое представление	$\text{La}_2\text{NiO}_4$		$\text{La}_2\text{CuO}_4$	
	расчет	эксп. [22]	расчет	эксп. [23]
$A_{1g}$	16.9	13.4	16.1	12.8
	8.5	4.6	8.4	6.8
$A_{2u}$	16.1	14.7	16.0	15.0
	11.0	10.4	10.1	10.2
	6.3	6.6	4.5	7.2
$B_{2u}$	8.0	8.3	6.7	–
$E_g$	8.2	7.5	8.6	6.9
	3.4	2.7	3.4	2.7
$E_u$	20.1	19.6	20.8	20.0
	9.3	10.4	8.2	10.8
	6.4	6.6	6.3	6.6
	3.6	4.5	3.9	3.7

равными  $a = 3.92 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.57 \text{ \AA}$ ,  $z_{\text{La}} = 0.363$ ,  $z_{\text{O}} = 0.180$ ; экспериментальные значения составляют  $3.80 \text{ \AA}$ ,  $13.11 \text{ \AA}$ ,  $0.362$  и  $0.183$  соответственно [21]. Заметим, что учет ян-теллеровского вклада в энергию приводит к дополнительному растяжению октаэдров  $[\text{CuO}_6]$  вдоль  $c$ -оси кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  по сравнению с октаэдрами  $[\text{NiO}_6]$  в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  рассчитанное отношение длины связи Cu–O вдоль оси  $c$  к длине связи Cu–O в  $c$ -плоскости составляет  $R_z/R_x = 1.245$ , экспериментальное значение равно  $1.262$  [21]. Для  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  расчет дает  $R_z/R_x = 1.156$ , эксперимент —  $1.159$  [20].

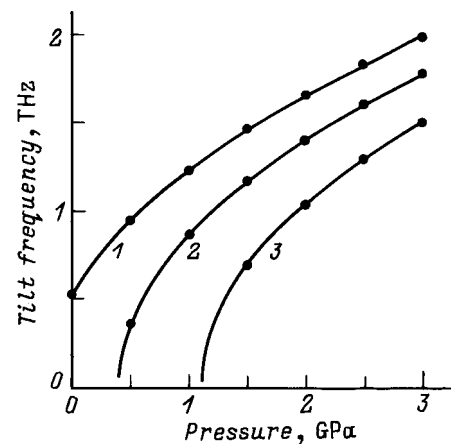
В табл. 4 приведены рассчитанные и экспериментально измеренные частоты фононов в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна кристаллов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментальных частот получено также на границах зоны Бриллюэна, например, для низкочастотной колебательной моды  $2X_7$ , связанной с вращением кислородных октаэдров вокруг  $c$ -оси. Расчет дает частоты  $5.4$  ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) и  $3.9$  THz ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) при экспериментальных значениях  $5.4$  [22] и  $5.0$  THz [23]; для высокочастотной  $1X_7$ -моды рассчитанные значения  $19.6$  и  $18.3$  THz, экспериментальные —  $16.2$  [22] и  $15.0$  THz [23]. Эти результаты позволяют сделать вывод о применимости нашей простой модели к исследованию свойств перовскитоподобных оксидов.

Орторомбическое искажение кристаллов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  можно интерпретировать как следствие замерзания мягкой колебательной моды в  $X$ -точке зоны Бриллюэна. Действительно, одно из собственных значений динамической матрицы  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  в  $X$ -точке оказывается отрицательным, а относящийся к нему собственный вектор симметрии  $X_3$  приблизительно соответствует вращению кислородных октаэдров вокруг оси  $[110]$ . Мода  $X_3$  не является "ян-теллеровской", поскольку она не создает  $e_g$ -искажения кислородных октаэдров. Для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  аналогичная мода стабильна, хотя имеет аномально низкую частоту  $\nu_{\text{tilt}} = 0.5$  THz. Таким образом, наш расчет пока-

зывает, что ян-теллеровский вклад в энергию, имеющийся в случае  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , стабилизирует мягкую поворотную моду. Орторомбическое искажение  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  экспериментально наблюдается [21], а поскольку наша модель предсказывает устойчивость тетрагональной структуры, мы предполагаем, что используемое нами значение константы ян-теллеровской связи  $V_e = -0.030$  а.е., несколько завышено по абсолютной величине. Если использовать  $V_e = -0.025$  а.е., тетрагональная структура теряет устойчивость, и, следовательно, наша модель воспроизводит тенденцию к орторомбическому искажению кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

В работе [21] экспериментально установлено, что в присутствии гидростатического давления орторомбическое искажение кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  исчезает и восстанавливается тетрагональная структура  $I4/mmm$ . Критическое давление имеет величину около  $0.6$  GPa. На рис. 2 представлены рассчитанные нами зависимости частоты мягкой моды от давления; расчеты проводились с использованием трех значений ян-теллеровской константы:  $V_e = -0.030$ ,  $-0.025$  и  $-0.020$  а.е. Зависимость  $\nu_{\text{tilt}}$  (в THz) от давления  $p$  (в GPa) хорошо описывается формулой  $\nu_{\text{tilt}} = \alpha(p - p_c)^\beta$ , где  $\alpha = 1.1$ ,  $\beta = 0.49$ , а  $p_c = -0.21$ ,  $0.40$  и  $1.11$  GPa для кривых 1–3 соответственно. Таким образом, величина критического давления для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  определяется ян-теллеровской константой  $V_e$ , причем небольшим изменением константы  $V_e$  вблизи оценочного значения  $-0.03$  а.е. можно обеспечить совпадение расчетной величины  $p_c$  с экспериментальным результатом.

Для кристалла  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  стабилизация мягкой моды возникает при существенно большем давлении; наш расчет дает  $p_c = 5.0$  GPa. Экспериментальное наблюдение восстановления тетрагональной симметрии  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  в присутствии давления и измерение величины критического давления могли бы послужить хорошей проверкой надежности нашей теоретической модели, в рамках которой все различия свойств кристаллов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и

**Рис. 2.** Зависимости частоты мягкой моды в  $X$ -точке зоны Бриллюэна кристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  от давления.  $V_e$  (а.е.): 1 —  $-0.030$ , 2 —  $-0.025$ , 3 —  $-0.020$ .

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  связаны с ян-теллеровским вкладом в энергию последнего соединения.

В работе [22] отмечалось, что нестабильность мягкой моды в слоистых перовскитоподобных оксидах связана с дальнедействующими кулоновскими силами. Мы приходим к такому же выводу, причем по данным наших расчетов основной вклад в понижение дальнедействующей кулоновской энергии кристалла при повороте кислородных октаэдров вносят взаимодействия  $\text{La}^{3+}-\text{O}^{2-}$  (ось связи для этих пар ионов расположена под углом  $\approx 100^\circ$  к  $c$ -оси кристалла). Уменьшение формального заряда иона лантана от  $Z_{\text{La}} = 3.0$  до  $Z_{\text{La}} = 2.79$  (с сохранением электронейтральности, т. е. при условии  $Z_{\text{Ni}} = 2.0$ ,  $Z_{\text{O}} = -(1 + Z_{\text{La}})/2$ ), стабилизирует мягкую моду. Оптимизация структуры  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  с  $Z_{\text{La}} = 2.79$  естественно приводит к увеличению постоянных решетки, однако интересно отметить, что увеличение размеров элементарной ячейки в присутствии отрицательного давления не влечет стабилизации мягкой моды, если сохранять  $Z_{\text{La}} = 3.0$ .

Таким образом, в отличие от  $\text{K}_2\text{CuF}_4$  [5] эффект Яна–Теллера не является микроскопической причиной структурных искажений в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ : ян-теллеровски активная  $1X_7$ -мода для этого кристалла абсолютно стабильна; тем не менее частота  $1X_7$ -моды, конденсация которой приводит к структурным искажениям в  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ , заметно ниже в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , чем в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (как по данным нашего расчета, так и по данным экспериментов), что связано с ян-теллеровским вкладом в энергию  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Кристаллическая структура  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , характеризующаяся значительным растяжением кислородных октаэдров вдоль оси  $c$ , полностью аналогична обсуждавшейся в [5] "подворотной"  $D_{2h}^{18}$ -структуре  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ ; поворот октаэдров вокруг оси  $c$  при оптимальном и рассчитанном значениях ян-теллеровской константы  $V_e$  ( $-0.025$  и  $-0.030$  а.е. соответственно) отсутствует, однако, как и для  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ , моделирование структуры  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  с использованием увеличенной (по абсолютной величине) константы  $V_e$  демонстрирует появление этого поворота при  $V_e \leq -0.065$  а.е. Дальнейшее варьирование параметра  $V_e$  приводит к размягчению ян-теллеровской  $1X_7$ -моды и возникновению при  $V_e \leq -0.090$  а.е. у адиабатического потенциала  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  локального минимума, соответствующего ян-теллеровской структуре  $D_{2h}^{18}$  [5]. Таким образом, отсутствие у  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  структурных искажений, имеющих место в случае  $\text{K}_2\text{CuF}_4$ , обусловлено относительно малой для первого кристалла величиной ян-теллеровской константы  $V_e$  и, следовательно, относительно меньшим ян-теллеровским вкладом в энергию.

В табл. 5 приведены рассчитанные для  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  диэлектрические постоянные. Сравнение статических диэлектрических проницаемостей двух кристаллов указывает на более свободный характер относительных смещений подрешеток в слоях, параллельных плоскости  $c$ , в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , тогда как межслоевые смещения вдоль оси  $c$  интенсивнее в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Микроскопической причиной этого является ян-теллеровское взаимодействие в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Анализ упругих постоянных (табл. 6)

**Таблица 5.** Рассчитанные диэлектрические постоянные кристаллов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Соединение	$\epsilon_{xx}^\infty$	$\epsilon_{zz}^\infty$	$\epsilon_{xx}^0$	$\epsilon_{zz}^0$
$\text{La}_2\text{NiO}_4$	1.88	1.84	23.75	6.26
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	1.89	1.82	18.31	8.40

**Таблица 6.** Рассчитанные упругие постоянные (GPa) кристаллов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$

Соединение	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{44}$	$c_{66}$
$\text{La}_2\text{NiO}_4$	372	402	63	110	101	68
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	363	358	79	103	95	67

показывает, что  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  является более жестким по отношению к деформациям вдоль оси  $c$  ( $c_{33} > c_{11}$ ), а для  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  имеет место обратная ситуация:  $c_{33} < c_{11}$ . Качественно этот результат понятен поскольку эффект Яна–Теллера приводит в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  к существенному растяжению связей  $\text{Cu}-\text{O}$  вдоль  $c$ -оси (эта связь на 7% длиннее, чем  $\text{Ni}-\text{O}$  в  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ), к увеличению расстояний между слоями (постоянная решетки  $c$  у  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  на 3% больше, чем у  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ) и к большей плотности атомов внутри слоев (постоянная решетки  $a$  у  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  на 2% меньше, чем у  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ).

Простая полуэмпирическая модель, предложенная в данной работе, обладает некоторыми важными преимуществами. Все параметры модели имеют ясный физический смысл и все они, по крайней мере в принципе могут быть рассчитаны неэмпирически. Найденные парные потенциалы являются универсальными, их использование дает удовлетворительные результаты как для простоты кубических оксидов  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ , так и для слоистых кристаллов  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Включение в энергию многочастичного ян-теллеровского вклада (с единственной линейной константой связи  $V_e$ ) позволяет описать особенности структурных и динамических свойств  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  без необоснованного введения большого числа подгоночных параметров, описывающих анизотропию взаимодействий  $\text{Cu}-\text{O}$ .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Госкомитета России по высшему образованию (грант 95-0-9.1-301) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-32130a).

## Список литературы

- [1] Computer Simulation of Solids / Ed. C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt. Berlin (1982). 320 p.
- [2] С.Ю. Шашкин, В.Г. Мазуренко, А.Е. Никифоров. ФТТ **29**, 5, 1576 (1987).
- [3] С.Ю. Шашкин, А.Е. Никифоров. ФТТ **29**, 10, 3133 (1987).
- [4] В.Г. Мазуренко, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **34**, 2, 561 (1992).

- [5] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **37**, 5, 1325 (1995).
- [6] J. Kendrick, W.C. Mackrodt. Solid State Ion. **8**, 1, 247 (1983).
- [7] J.H. Harding, A.H. Harker. Phil. Mag. **B51**, 2, 119 (1985).
- [8] C.R.A. Catlow, I.D. Faux, M.J. Norgett. J. Phys. **C9**, 419 (1976).
- [9] M.J.L. Sangster, A.M. Stoneham. Phil. Mag. **B43**, 4, 597 (1981).
- [10] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **18**, 1149 (1985).
- [11] M.S. Islam, M. Leslie, S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **21**, L109 (1988).
- [12] S. Koval, R. Migoni, H. Bonadeo. J. Phys.: Cond. Matter **4**, 4759 (1992).
- [13] B.G. Dick, A.W. Overhauser. Phys. Rev. **112**, 1, 90 (1958).
- [14] А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. Спектроскопия кристаллов. Л. (1989). С. 44–61.
- [15] А.Е. Nikiforov, S.Yu. Shashkin, A.I. Krotkii. Phys. Stat. Sol. (b) **97**, 2, 475 (1980).
- [16] R.E. Watson. Phys. Rev. **111**, 4, 1108 (1958).
- [17] E. Clementi, C. Roetti. Atom. Data Nucl. Data Tabl. **14**, 3–4, 177 (1974).
- [18] A.D. McLean, R.S. McLean. Atom Data Nucl. Data Tabl. **26**, 3/4, 197 (1981).
- [19] R.G. Gordon, Y.S. Kim. J. Chem. Phys. **56**, 6, 3122 (1972).
- [20] J. Choisnet, J.M. Bassat, H. Pilliere, P. Odier, M. Leblanc. Solid State Commun. **66**, 12, 1245 (1988).
- [21] H. Takahashi, H. Shaked, B.A. Hunter, P.G. Radaelli, R.L. Hitterman, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen. Phys. Rev. **B50**, 5, 3221 (1994).
- [22] L. Pintschovius, J.M. Bassat, P. Odier, F. Gervais, G. Chevrier, W. Reichardt, F. Gompf. Phys. Rev. **B40**, 4, 2229 (1989).
- [23] E. Bates, J.E. Eldridge. Solid State Commun. **72**, 2, 187 (1989).