

Динамика решетки ионных кристаллов в модели "дышащих" и поляризуемых ионов

© Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 4 июня 1997 г.

В окончательной редакции 18 августа 1997 г.)

Записано выражение для динамической матрицы ионного кристалла в рамках микроскопической, беспараметрической модели "дышащих" и поляризуемых ионов. В качестве иллюстрации приведены результаты расчета полного спектра колебаний решетки ионных кристаллов со структурой NaCl.

В недавних работах Иванова и Максимова [1,2] представлены микроскопические обоснования модели ионных кристаллов как состоящих из индивидуальных ионов, взаимодействие между которыми и определяет все статические и динамические свойства. Такая картина ионного кристалла достаточно полно описывается упрощенной версией метода функционала плотности, предложенной Гордоном и Кимом [3]. В [1,2] сделано обобщение модели Гордона–Кима, позволяющее учитывать мультипольные поляризуемости ионов. Такой учет необходим при вычислении электронной поляризуемости ионов в кристалле, диэлектрической проницаемости и спектра частот колебаний кристаллической решетки. Поляризуемость и деформируемость ионов ранее учитывалась в рамках феноменологических моделей [4–6], и учет этих эффектов позволил достаточно успешно описать динамику решетки ионных кристаллов. Однако этот подход применялся для вычисления

частот колебаний решетки в ионных кристаллах с простой структурой, так как здесь имеется большое число неизвестных параметров. В методе расчета свойств ионных кристаллов, предложенном в [1,2], подгоночные параметры отсутствуют, и этот метод может применяться для вычисления колебаний решетки ионных кристаллов со сложной кристаллической структурой. В [1,2] частоты колебаний решетки вычисляются методом замороженных фононов, что существенно ограничивает возможности предложенного подхода, так как в методе замороженных фононов не удается вычислить весь спектр частот колебаний решетки.

В настоящей работе в рамках используемого в [1,2] подхода получены выражения для динамической матрицы и высокочастотной диэлектрической проницаемости и вычислен полный фононный спектр колебаний решетки щелочно-галогидных кристаллов и щелочно-земельных оксидов со структурой NaCl.

Таблица 1. Параметры ячейки, диэлектрические проницаемости, предельные фононные частоты и динамические заряды

Кристалл	$a, \text{Å}$		ϵ_∞		$\omega_{TO}, \text{cm}^{-1}$		$\omega_{LO}, \text{cm}^{-1}$		Z_{eff}	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
LiF	4.03	4.02	1.9	1.71	308	343	636	536	1.0	0.70
NaF	4.63	4.66	1.7	1.54	239	229	413	338	1.02	0.72
KF	5.34	5.24	1.5	1.69	191	127	323	269	1.01	0.95
RbF	5.60	5.61	1.9	1.84	154	156	286	277	1.25	1.16
LiCl	5.14	4.5	2.7	3.36	191	364	398	557	1.15	1.27
NaCl	5.64	5.4	2.3	2.30	164	161	265	239	1.13	0.9
KCl	6.29	5.92	2.1	2.25	143	102	212	180	1.11	0.99
RbCl	6.60	6.24		2.32	124	112	172	169	1.13	1.08
LiBr	5.50	5.03	3.2	3.25	159	319	323	466	1.18	1.25
NaBr	6.00	5.82	2.6	2.38	133	139	207	193	1.14	0.88
KBr	6.60	6.24	2.4	2.36	120	111	166	154	1.11	0.94
RbBr	6.88	6.56		2.38		82		115		0.96
LiI	6.00	5.32		3.91		326		506		1.72
NaI	6.48	6.14	2.9	2.70	120	169	170	216	1.07	1.06
KI	7.06	6.59	2.7	2.58	101	109	138	150	1.14	1.10
RbI	7.34	6.88	2.6	2.58	74	76	101	102	1.13	1.01
MgO	4.21	4.21	3.0	2.83	400	476	750	617	1.15	0.98
CaO	4.81	4.79	3.4	2.95	300	350	574	516	1.26	1.28
SrO	5.16	5.10	3.3	3.09	240	330	495	474	1.40	1.41
BaO	5.54	5.50	3.3	3.32	150	222	430	418	1.45	1.75

1. Динамическая матрица

Ионный кристалл представляется состоящим из сферически-симметричных перекрывающихся ионов, и полная электронная плотность может быть записана в виде

$$\rho(r) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i). \tag{1}$$

Выражение для полной энергии кристалла имеет вид [1,2]

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i^{\text{ion}} Z_j^{\text{ion}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_i E_i^{\text{self}}(V_i) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) + \sum_i \frac{P_i^2}{\alpha_i(V_i)} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{P}_i Q_{ij}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \mathbf{P}_j \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{P}_i \Gamma_{ij}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \mathbf{P}_j \\ & - \sum_{ij} \mathbf{P}_i \mathbf{S}_j(i) - \sum_i \mathbf{P}_i \mathbf{E}_i, \end{aligned} \tag{2}$$

где первый член описывает кулоновское взаимодействие ядер, второй представляет собственную энергию иона, зависящую от потенциала V_i , создаваемого кристаллическим окружением. Парная энергия взаимодействия Φ_{ij} определяется как [2,7]

$$\begin{aligned} \Phi_{ij} = & E[\rho_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i) + \rho_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)] \\ & - E[\rho_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)] - E[\rho_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)]. \end{aligned} \tag{3}$$

В (1) $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i^0 - \mathbf{u}_i$, \mathbf{u}_i — смещение иона из положения равновесия, \mathbf{P}_i и α_i — дипольный момент и поляризуемость i -го иона соответственно, \mathbf{E}_i — электрическое поле на ионе i , возникающее при смещении атомов из

Таблица 2. Значения электронных поляризуемостей кислорода, галогенов и металлов в соединениях со структурой NaCl

Кристалл	$\alpha_M, \text{\AA}^3$	$\alpha_X, \text{\AA}^3$	Кристалл	$\alpha_M, \text{\AA}^3$	$\alpha_X, \text{\AA}^3$
LiF	0.02	0.71	KI	0.71	5.09
NaF	0.12	0.79	RbI	1.29	5.24
KF	0.73	0.86	LiBr	0.02	3.21
RbF	1.36	0.89	NaRb	0.12	3.58
LiCl	0.02	2.35	KBr	0.71	3.76
NaCl	0.12	2.69	RbBr	1.3	3.88
KCl	0.71	2.89	MgO	0.06	1.6
RbCl	1.32	2.99	CaO	0.38	2.03
LiI	0.02	4.38	SrO	0.75	2.28
NaI	0.12	4.84	BaO	1.3	2.63

положения равновесия,

$$\mathbf{E}_i = - \sum_j Q_{ij} Z_j^{\text{ion}} \mathbf{u}_j. \tag{4}$$

Матрицы Q_{ij} и Γ_{ij} описывают соответственно дальнедействующую и короткодействующую части диполь-дипольного взаимодействия, $\mathbf{S}_j(i) = \sum_k m_{jk} \mathbf{u}_k$ и матрица m_{jk} описывает деформированность иона. Разлагая три первых слагаемых в (1) по малым смещениям \mathbf{u}_i исключая \mathbf{P}_i из условия минимума энергии и переходя к нормальным координатам, получаем выражение для динамической матрицы

$$\begin{aligned} D_{\alpha k, \beta k'}(\mathbf{q}) = & (D_{\alpha k, \beta k'}^{\text{pib}}(\mathbf{q}) + D_{\alpha k, \beta k'}^{\text{pol}}(\mathbf{q}))(m_k m_{k'})^{-1/2}, \\ D_{\alpha k, \beta k'}^{\text{pib}}(\mathbf{q}) = & \frac{1}{2} Z_k Q_{\alpha k, \beta k'}(\mathbf{q}) Z_{k'} \\ & + \sum_{\mathbf{n}j} \frac{\partial}{\partial V_k} \Phi \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{n} \\ k & j \end{pmatrix} Q_{\alpha k, \beta k'}(\mathbf{q}) Z_{k'} \\ & + \frac{\partial E_k^{\text{self}}}{\partial V_k} Q_{\alpha k, \beta k'}(\mathbf{q}) Z_{k'} \\ & - \frac{1}{2} \left[\sum_j P_{\alpha k}^j(\mathbf{q}) \frac{\partial V_j}{\partial R_\beta} + \sum_j P_{\beta k'}^{*j}(\mathbf{q}) \frac{\partial V_j}{\partial R_\alpha} \right. \\ & + d_{\alpha k} \frac{\partial V_k}{\partial R_\beta} + d_{\beta k'} \frac{\partial V_k}{\partial R_\alpha} \\ & + \sum_j t_j \frac{\partial V_j \partial V_j}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \\ & \left. + \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \Phi \begin{pmatrix} \mathbf{n} & 0 \\ k & k' \end{pmatrix} \right) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}) \right] \\ & \times \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})), \end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned} D_{\alpha k, \beta k'}^{\text{pol}}(\mathbf{q}) = & - \frac{1}{2} \sum_{\gamma i, \gamma' i'} [Z_k Q_{\gamma i, \alpha k}^*(\mathbf{q}) R_{\gamma' i', \beta k'}(\mathbf{q}) Q_{\gamma' i', \beta k'}(\mathbf{q}) Z_{k'} \\ & + T_{\gamma i, \alpha k}^*(\mathbf{q}) R_{\gamma i, \gamma' i'}(\mathbf{q}) Q_{\gamma' i', \beta k'}(\mathbf{q}) Z_{k'} \\ & + Z_k Q_{\gamma i, \alpha k}^*(\mathbf{q}) R_{\gamma i, \gamma' i'}(\mathbf{q}) T_{\gamma' i', \beta k'}(\mathbf{q}) \\ & + T_{\gamma i, \alpha k}^*(\mathbf{q}) R_{\gamma i, \gamma' i'}(\mathbf{q}) T_{\gamma' i', \beta k'}(\mathbf{q})], \end{aligned} \tag{6}$$

где

$$\begin{aligned} p_{\alpha k}^j(\mathbf{q}) = & \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{\partial^2}{\partial V_k \partial R_\alpha} \Phi \begin{pmatrix} \mathbf{n} & 0 \\ k & k' \end{pmatrix} \right) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}), \\ d_{\alpha k} = & - \sum_{\mathbf{n}j} \left(\frac{\partial^2}{\partial V_k \partial R_\alpha} \Phi \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{n} \\ k & j \end{pmatrix} \right), \\ g_{k, k'}(\mathbf{q}) = & \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{\partial^2}{\partial V_k \partial V_{k'}} \Phi \begin{pmatrix} \mathbf{n} & 0 \\ k & k' \end{pmatrix} \right) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t_k &= - \sum_{\mathbf{n}j} \left(\frac{\partial^2}{\partial V_k^2} \Phi \left(\begin{matrix} 0 & \mathbf{n} \\ k & j \end{matrix} \right) \right) + \frac{\partial^2 E_k^{\text{self}}}{\partial V_k^2}, \\
 \hat{R} &= (\hat{\Gamma} + \hat{Q} + \hat{\alpha})^{-1}, \quad (\hat{\alpha})_{\gamma i, \gamma' i'} = \delta_{\gamma \gamma'} \delta_{ii'} \alpha_i, \\
 T_{\alpha k, \beta k'}(\mathbf{q}) &= \left[\sum_{\mathbf{n}j} \left(\frac{\partial}{\partial V_k} S_\alpha \left(\begin{matrix} 0 & \mathbf{n} \\ k & j \end{matrix} \right) \right) \frac{\partial V_k}{\partial R_\beta} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{n}) \right. \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{n}j} \left(\frac{\partial}{\partial V_j} S_\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{n} & 0 \\ k & j \end{matrix} \right) \right) \frac{\partial V_j}{\partial R_\beta} \\
 &\quad \left. + \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{\partial}{\partial R_\beta} S_\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{n} & 0 \\ k & k' \end{matrix} \right) \right) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{n}) \right] \\
 &\quad \times \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}))
 \end{aligned}$$

Выражение для динамической матрицы в модели "дышащих" ионов D^{piib} было получено в [7].

2. Динамика решетки кристаллов со структурой NaCl

Применим полученное выражение для динамической матрицы для расчета динамики решетки щелочно-галогидных кристаллов и щелочно-земельных окислов со

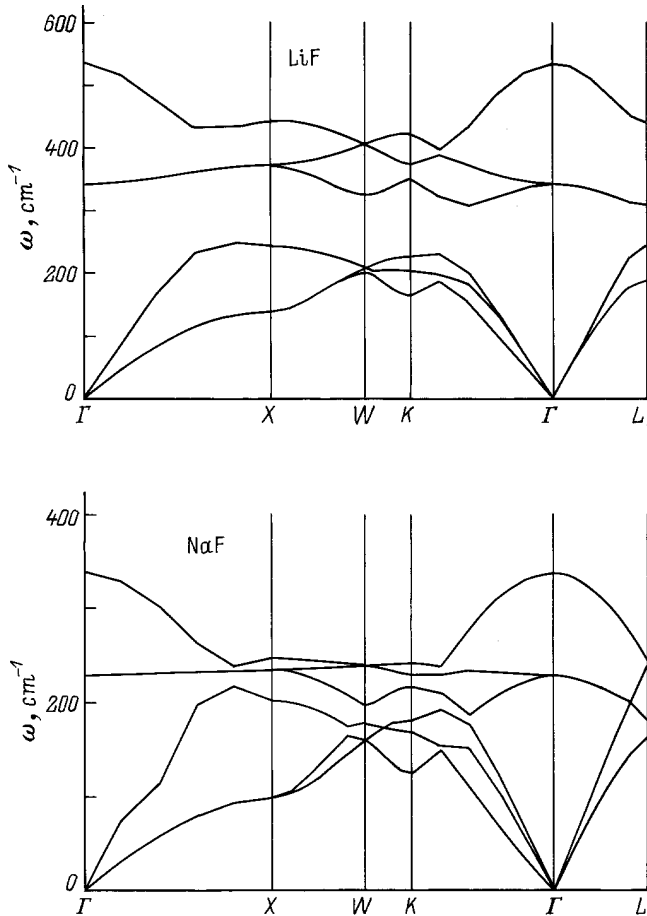


Рис. 1. Дисперсия фононов в MF (расчет).

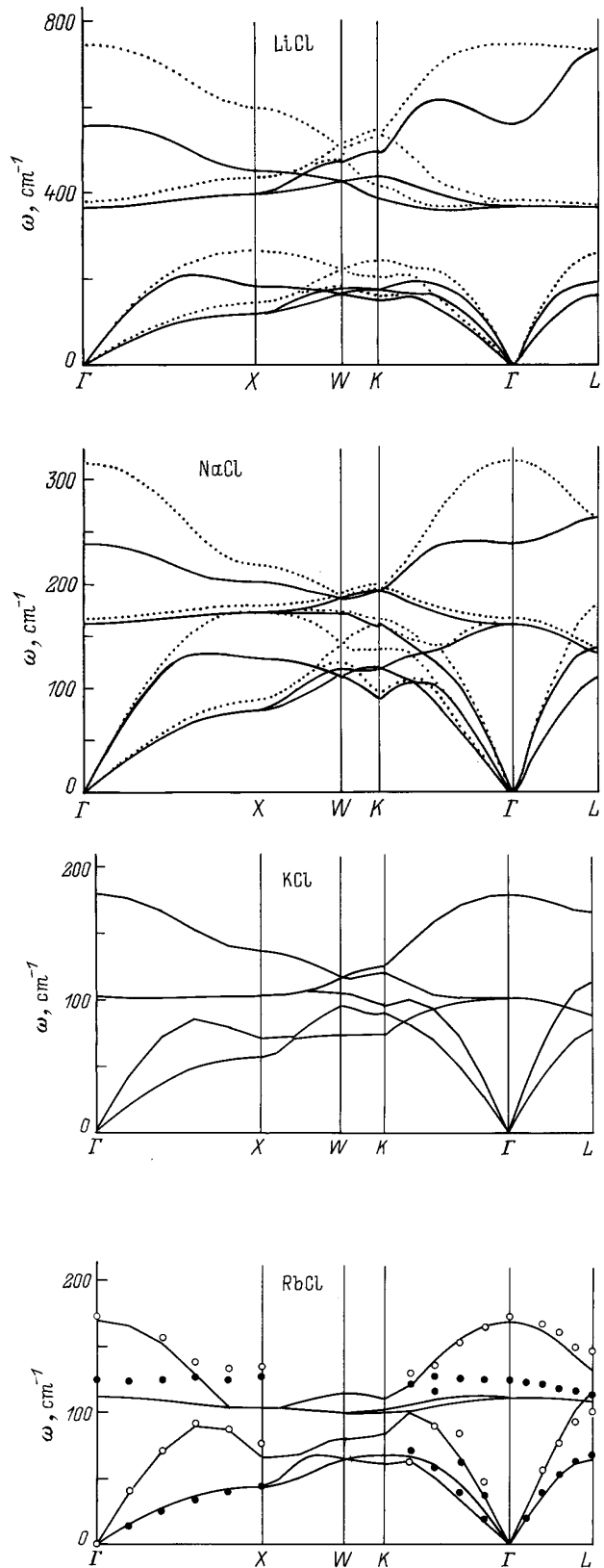


Рис. 2. Дисперсия фононов в MCl. Сплошная кривая — расчет. Для сравнения пунктирной кривой показаны результаты расчета в модели "дышащего" иона без учета поляризуемости ионов. Светлые и темные кружки — экспериментальные зависимости продольных и поперечных ветвей соответственно [13].

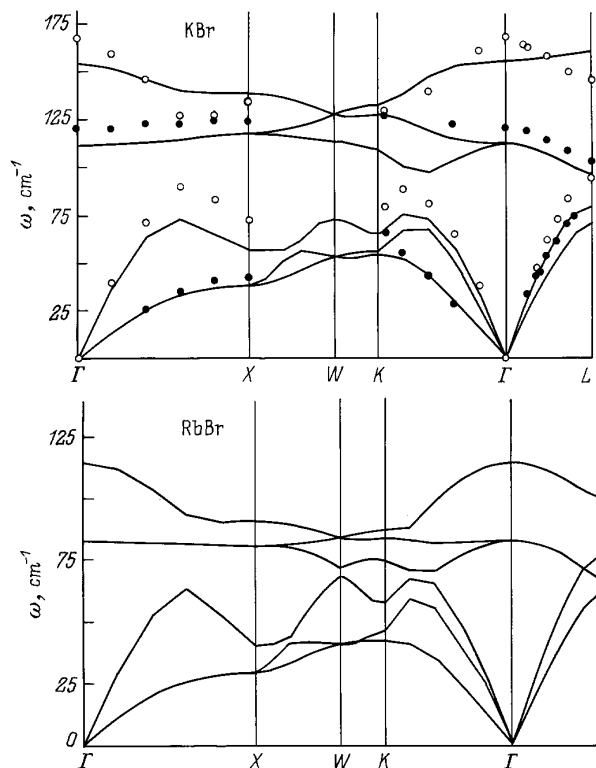


Рис. 3. Дисперсия фононов в МВг. Сплошная кривая — расчет. Светлые и темные кружки — экспериментальные зависимости продольных и поперечных ветвей соответственно [14].

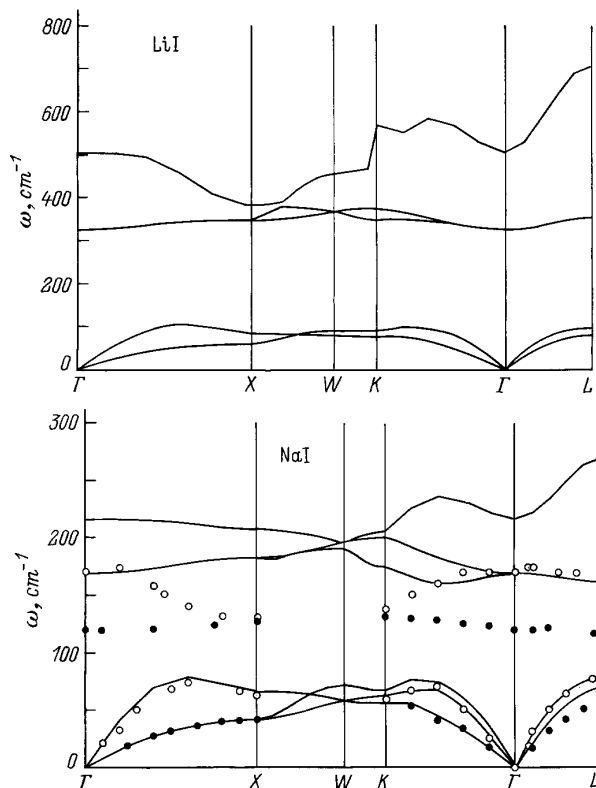


Рис. 4. Дисперсия фононов в МI. Сплошная кривая — расчет. Светлые и темные кружки — экспериментальные зависимости продольных и поперечных ветвей соответственно [14].

структурой NaCl. Результаты расчета равновесных значений параметров элементарной ячейки, предельных частот колебаний, высокочастотной диэлектрической проницаемости, динамических зарядов Борна и их сравнение с экспериментальными данными приведены в табл. 1. Вычисленные поляризуемости металлов, кислорода и галогенов представлены в табл. 2. Дисперсионные кривые вместе с имеющимися экспериментальными данными для симметричных направлений зоны Бриллюэна показаны на рис. 1–5. Как видно из табл. 1 и рисунков, согласие между вычисленными и экспериментальными величинами и зависимостями вполне удовлетворительное, за исключением кристаллов LiCl и LiBr, для которых вычисленные значения частот поперечных оптических мод почти в 2 раза превышают экспериментальные значения.

Таким образом, проведенные в данной работе расчеты показывают, что достаточно простая микроскопическая модель ионного кристалла, учитывающая монополярную и дипольную поляризуемости ионов, может быть успешно применена для вычисления статических и динамических свойств. Преимущество данного метода заключается в том, что время вычислений полного фононного спектра на несколько порядков меньше по сравнению с другими

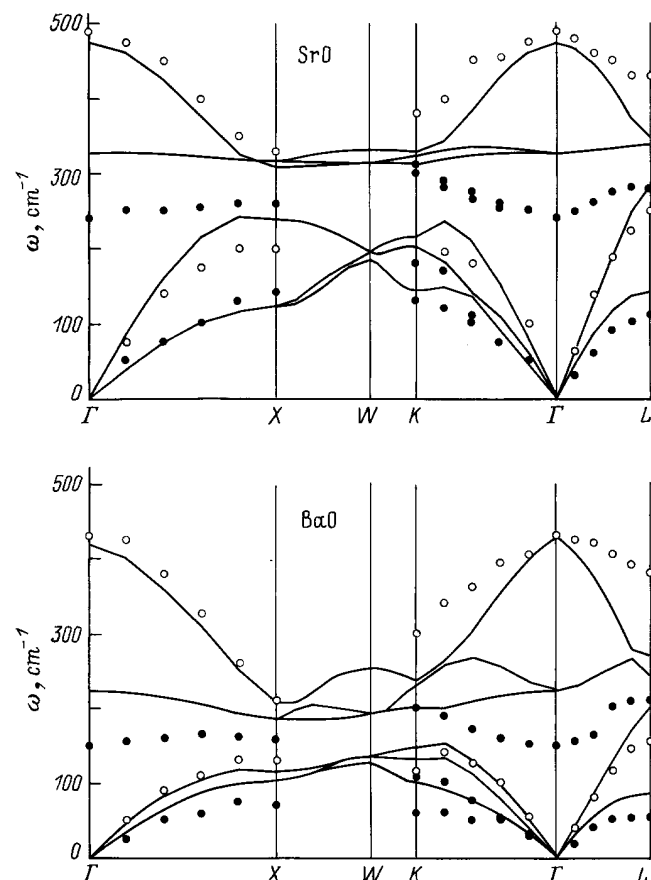


Рис. 5. Дисперсия фононов в МО. Сплошная кривая — расчет. Светлые и темные кружки — экспериментальные зависимости продольных и поперечных ветвей соответственно [9–12].

известными методами вычисления из первых принципов частот колебаний кристаллической решетки, что дает возможность расчета динамики решетки соединений со сложной кристаллической структурой.

Авторы выражают глубокую благодарность О.В. Иванову и Е.Г. Максиму за предоставление программ расчета полной энергии и поляризуемости ионов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 97-02-16277).

Список литературы

- [1] O.V. Ivanov, E.G. Maksimov. *Phys. Rev. Lett.* **69**, *11*, 268 (1992).
- [2] О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. *ЖЭТФ* **5**, *11*, 1841 (1995).
- [3] R.G. Gordon, Y.S. Kim. *Chem. Phys.* **56**, *6*, 3122 (1972).
- [4] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, *1*, 90 (1958).
- [5] J.R. Hardy. *Phil. Mag.* **7**, *73*, 315 (1962).
- [6] V. Schroder. *Solid State Commun.* **4**, *5*, 347 (1966).
- [7] R.E. Cohen, L.L. Boyer, M.J. Mehl. *Phys. Rev.* **B35**, *11*, 5749 (1992).
- [8] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [9] M.J.L. Sangster, G. Peckman, D.H. Saunderson. *J. Phys.* **C3**, *5*, 1026 (1970).
- [10] D.H. Saunderson, G. Peckman. *J. Phys.* **C4**, *14*, 2009 (1971).
- [11] S.A. Chang, C.W. Tompson, E. Gurmen, L.D. Muhlestein. *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, *7/8*, 769 (1975).
- [12] K.N. Rieder, B.A. Weinstein, M. Cordona, H. Bilz. *Phys. Rev.* **B8**, *10*, 4780 (1973).
- [13] G. Raunio, S. Rolandson. *J. Phys.* **C3**, *5*, 1013 (1970).
- [14] A.D.B. Woods, B.N. Brockhouse, R.A. Cowley. *Phys. Rev.* **131**, *3*, 1025 (1963).