

ОБЧИСЛЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПОТЕНЦІАЛІВ МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ КУБІЧНИХ ГРАТОК У ДОВГОХВИЛЬОВОМУ НАБЛИЖЕННІ

О.В.Кнігініцький

Кафедра теоретичної фізики,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 12, Львів, 79005
e-mail: knih@ktf.franko.lviv.ua

Запропоновано метод обчислення атомних силових констант і параметрів потенціалів міжатомної взаємодії за допомогою довгохвильового наближення у теорії коливань кристалічної ґратки. Чисельним способом отримано параметри деяких степеневих моделей двочастинкових потенціалів взаємодії для різних типів односортих кубічних ґраток. У результируючих формулах параметри потенціалів виражаються через пружні константи кристалів. Даний метод може бути застосований для обчислень у кристалічних ґратках, які мають центр інверсії.

Розрахунок параметрів силових полів у кристалічних ґратках є однією з суттєвих обчислювальних проблем фізики твердого тіла, для вирішення якої застосовуються різноманітні підходи та допущення, часто неоднозначні, щодо характеру міжатомної взаємодії. Серед методів розрахунку параметрів потенціалів взаємодії між атомами та міжатомних силових констант у кристалах можна виділити, зокрема, ті, які використовують теорію збурень функціоналу густини [1–4], наближення локальної густини [5, 6]. Широкого розповсюдження набули також методи чисельного розрахунку таких величин з перших принципів [7–9]. У даній роботі пропонується метод розрахунку параметрів двочастинкових потенціалів взаємодії між атомами на основі рівнянь довгохвильового наближення у динамічній теорії ґратки. Ці рівняння, як відомо, встановлюють зв'язок між мікрота макроскопічними характеристиками твердого тіла і кристалічної ґратки, а саме між пружними модулями кристала, з одного боку, та атомними силовими постійними (чи похідними потенціалу міжатомної взаємодії), з іншого боку. На ос-

нові цього методу розраховано параметри деякої степеневі моделі потенціалу міжатомної взаємодії для різних типів однокомпонентних кубічних ґраток: простої кубічної, об'ємноцентрованої кубічної та гранецентрованої кубічної. Наведена нижче обчислювальна схема може бути застосована для аналогічних розрахунків у випадках, коли кристалічна ґратка має центр інверсії.

Розв'язуючи задачу на власні значення і власні вектори динамічної матриці за допомогою теорії збурень [10], у довгохвильовій межі гармонічні коливання атомів у вузлах ґратки можна пов'язати з поширенням пружних хвиль у суцільному середовищі. Для цього повинна виконуватися умова

$$P_{\alpha\beta\lambda} + P_{\alpha\lambda\beta} = 2[\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) + (\alpha\lambda, \beta\gamma), (1)$$

де $P_{\alpha\beta\lambda}$ – пружні постійні кристала, для яких надалі буде також вживатися термін “модулі пружності”. Доданки у правій частині (1) визначаються наступним чином:

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = \frac{1}{8\pi^2 v_a} \sum_{kk'} \sqrt{m_k m_{k'}} C_{\alpha\beta, \gamma\lambda}^{(2)}(kk'), \quad (2)$$

$$(\alpha\gamma, \beta\lambda) = -\frac{1}{4\pi^2 v_a} \sum_{kk'} \sum_{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}(kk') \left(\sqrt{m_k} C_{\mu\alpha, \gamma}^{(1)}(kk'') \right) \left(\sqrt{m_{k'}} C_{\nu\beta, \lambda}^{(1)}(k'k''') \right), \quad (3)$$

$$C_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)}(kk') = -\frac{2\pi}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix}, \quad (4)$$

$$C_{\alpha\beta, \gamma\lambda}^{(2)}(kk') = -\frac{4\pi^2}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} x_\lambda \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$x_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} = x_\alpha(l) + \eta_\alpha(k) - \eta_\alpha(k'). \quad (6)$$

Тут і далі грецькі індекси означають відповідні проекції в декартовій системі координат, $l(l_1, l_2, l_3)$ – індекс елементарної комірки, k, k', k'', k''' нумерують підгратки, тобто сорти атомів, v_a – об'єм елементарної комірки, маси атомів позначено m_k і т.д. У рівнянні (6) $x_\alpha(l)$ – α -компонента радіус-вектора комірки l , $\eta_\alpha(k)$ – α -компонента вектора рівноважного положення атома сорту k у локальній системі координат комірки, тобто (6) є α -складовою вектора, що сполучає точки рівноважних положень атома сорту k в комірці $l(l_1, l_2, l_3)$ та атома сорту k' у комірці $0(0,0,0)$. У співвідношеннях (4), (5) також враховано, що $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l l' \\ k k' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l-l' \\ k k' \end{pmatrix}$, де

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l l' \\ k k' \end{pmatrix} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \partial u_\beta \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}} \right)_{00} \quad (8)$$

– міжатомна силова константа, яка є похідною від потенціальної енергії кристала Φ по двох якихось компонентах зміщень атомів $u_\alpha(\dots)$, які після диференціювання покладаються рівними нулеві. Матриця $\Gamma_{\mu\nu}(kk')$ отримується, якщо матрицю, обернену до матриці

$$C_{\mu\nu}^{(0)}(kk') = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \sum_l \Phi_{\mu\nu} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix}, \quad (9)$$

заповнити нулями при $k = k'$. Рівняння (1), як бачимо, визначають зв'язок між мікро- та макроскопічними характеристиками кристалічної ґратки і пружного середовища. Їх необхідно доповнити умовами мінімальності та інваріантності, які повинна задовольняти потенціальна енергія кристала та її похідні:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}} \right)_0 = 0, \quad (10)$$

$$\sum_{kk'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} = 0, \quad (11)$$

$$\sum_{kk'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} = \sum_{kk'} \Phi_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} x_\beta \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$$\sum_{kk'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix} = 0. \quad (13)$$

Якщо кристалічна ґратка не має центра інверсії, розв'язування системи (1) потребує громіздких обчислень, оскільки у доданки в круглих дужках (3) входять

матричні елементи невідомої матриці та оберненої до неї. Розмірність цих матриць $3(n-1) \times 3(n-1)$, де n – кількість сортів атомів у елементарній комірці. Натомість у випадку, коли кристал має центр інверсії, як легко показати, $C_{\alpha\beta,\gamma}^{(l)}(kk') = 0$, тому всі величини $(\alpha\beta, \gamma\lambda)$ дорівнюють нулеві при будь-яких значеннях індексів. Внаслідок цього обчислення, пов'язані зі знаходженням міжатомних силових констант із пружних модулів, значно спрощуються, оскільки тепер (1) являє собою систему лінійних рівнянь відносно невідомих

$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ k k' \end{pmatrix}$, яка доповнюється лінійними однорідними рівняннями (10)–(13).

Отже, розглянемо спочатку просту кубічну ґратку з періодом a , у кожному вузлі якої знаходиться атом з масою m , причому 0-й вузол розташований у початку координат. Тепер у наведених вище виразах зникнуть індекси сортів атомів та сумування по них. Припустимо також, що сили взаємодії між атомами є центральними і потенціальна енергія кристала є сумою двочастинкових енергій взаємодії:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \quad (14)$$

Тоді міжатомні силові константи для випадку $l \neq 0$ набудуть вигляду:

$$\Phi_{\alpha\beta}(l) = \frac{V'(l)}{r(l)} \left(\frac{x_\alpha(l)x_\beta(l)}{r(l)^2} - \delta_{\alpha\beta} \right) - V''(l) \frac{x_\alpha(l)x_\beta(l)}{r(l)^2}, \quad (15)$$

де $V'(l) = \left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r=r(l)}$, $V''(l) = \left. \frac{d^2V(r)}{dr^2} \right|_{r=r(l)}$, $r(l)$ – модуль радіус-вектора атома у вузлі l .

Тепер рівняння (10), (12), (13) для нескінченної періодичної ґратки задовольняються як тотожності, (1) та (11) запишуться так:

$$\sum_l \left\{ V''(l) \frac{x_\alpha(l)x_\beta(l)x_\gamma(l)x_\lambda(l)}{r(l)^2} - \frac{V'(l)}{r(l)} \left(\frac{x_\alpha(l)x_\beta(l)x_\gamma(l)x_\lambda(l)}{r(l)^2} - \delta_{\alpha\beta}x_\gamma(l)x_\lambda(l) \right) \right\} = a^3 (P_{\alpha\gamma\beta\lambda} + P_{\alpha\lambda\beta\gamma}) \quad (16)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(0) = \sum_l \left\{ V''(l) \frac{x_\alpha(l)x_\beta(l)}{r(l)^2} - \frac{V'(l)}{r(l)} \left(\frac{x_\alpha(l)x_\beta(l)}{r(l)^2} - \delta_{\alpha\beta} \right) \right\}. \quad (17)$$

Тут враховано, що $v_a = a^3$, штрихи коло знаків сум означають відсутність доданків із $l = 0$. Співвідношення (17) можна використовувати для знаходження міжатомних силових констант у випадку $l = 0$. Симетрія кристалічної ґратки дозволяє встановити кількість незалежних пружних модулів та співвідношення між ними

[11]. Зокрема, для кристалів кубічної сингонії незалежними є лише 3 модулі пружності з 21:

$$\begin{aligned} P_{xxxx} &= P_{yyyy} = P_{zzzz}, \\ P_{xxyy} &= P_{xxzz} = P_{yyzz}, \\ P_{xyxy} &= P_{xzxz} = P_{yzyz}, \end{aligned} \quad (18)$$

всі інші $P_{\alpha\beta\gamma\lambda}$ дорівнюють нулеві. Слід зауважити, що для інших типів однокомпонентних кубічних ґраток рівняння (16) матимуть аналогічний вигляд, лише потрібно врахувати, що, коли вектори трансляції співпадають з декартовими осями і їхні найменші довжини a , то об'єм примітивної комірки $v_a = a^3/2$ для об'ємноцентрованої та $v_a = a^3/4$ для гранецентрованої ґратки. Враховуючи це, подальший виклад зручно провести загалом для всіх трьох типів простих кубічних ґраток. Для кожної з цих ґраток співвідношення (16) дають 3 лінійно незалежні рівняння, і цю систему рівнянь можна використати, щоб знайти невідомі параметри (у даному випадку їх є 3) двочастинкового потенціалу взаємодії, заданого у вигляді деякого аналітичного виразу. З аналізу загального вигляду (16) слідує, що найпростіші обчислення можна здійснити у випадку, коли є можливість невідомі параметри потенціалу винести за знаки сум. Далі для прикладу розглянемо найзручніший у даному відношенні потенціал, заданий у вигляді ряду за степенями міжатомної відстані:

$$V(r) = \frac{A_1}{r^{n_1}} + \frac{A_2}{r^{n_2}} + \frac{A_3}{r^{n_3}}, \quad (19)$$

тут A_i – невідомі коефіцієнти відповідної розмірності. Підставляючи похідні функції $V(r)$ у (16), після нескладних перетворень отримаємо загальний вигляд системи для визначення параметрів A_i :

$$\begin{cases} f_1 A_1 + f_2 A_2 + f_3 A_3 = v_a (P_{xyy} + P_{yyx}) \\ g_1 A_1 + g_2 A_2 + g_3 A_3 = v_a (P_{xyy} - P_{yyx}) \\ k_1 A_1 + k_2 A_2 + k_3 A_3 = v_a (2P_{xxx} + P_{xyy} - P_{yyx}). \end{cases} \quad (20)$$

У цій системі всі коефіцієнти при невідомих є ґратковими сумами:

$$\begin{aligned} f_i &= n_i(n_i + 2) \sum_l \frac{x(l)^2 y(l)^2}{r(l)^{n_i+4}}, \\ g_i &= n_i \sum_l \frac{x(l)^2}{r(l)^{n_i+2}}, \\ k_i &= n_i(n_i + 2) \sum_l \frac{x(l)^4}{r(l)^{n_i+4}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Використання симетрії кубічних ґраток дає змогу отримати таке співвідношення:

$$\sum_l \frac{x(l)^4}{r(l)^{n_i+4}} = \sum_l \frac{x(l)^2}{r(l)^{n_i+2}} - 2 \sum_l \frac{x(l)^2 y(l)^2}{r(l)^{n_i+4}}, \quad (22)$$

тому достатньо обчислити лише два з трьох типів ґраткових сум.

Таблиця 1. Значення деяких ґраткових сум кубічних ґраток.

n	П.К		О.Ц.К		Г.Ц.К.	
	Q_n	S_n	Q_n	S_n	Q_n	S_n
4	0.7706	3.9695	2.9543	7.5070	7.3181	19.1481
5	0.3366	2.7859	2.3747	5.3491	7.2589	17.4763
6	0.1915	2.4177	2.3978	4.8862	9.0175	20.5087
7	0.1196	2.2497	2.6039	4.8774	12.0303	26.3208
8	0.0782	2.1588	2.9156	5.0779	16.5315	35.2139
9	0.0524	2.1048	3.3121	5.4121	23.0336	48.1574
10	0.0357	2.0707	3.7905	5.8536	32.3162	66.6874
11	0.0245	2.0484	4.3550	6.3956	45.5040	93.0420
12	0.0170	2.0334	5.0145	7.0409	64.1981	130.4172
13	0.0118	2.0232	5.7806	7.7980	90.6680	183.3493
14	0.0082	2.0162	6.6684	8.6800	128.1272	258.2626
15	0.0057	2.0114	7.6557	9.7035	181.1218	364.2488

У таблиці 1 наведено значення двох видів сум для простої кубічної (п.к.), об'ємноцентрованої кубічної (о.ц.к.) та гранецентрованої кубічної (г.ц.к.) ґраток, обчислені комп'ютерним способом на основі методу, викладеного в [10]. У таблиці подано безрозмірні значення сум:

$$Q_n = a^n \sum_l \frac{x(l)^2 y(l)^2}{r(l)^{n+4}}, \quad S_n = a^n \sum_l \frac{x(l)^4}{r(l)^{n+4}}, \quad (23)$$

де a – період трансляції, однаковий для всіх трьох типів кубічних ґраток, як було вказано вище. Тому відстань між найближчими сусідами в об'ємноцентрованій кубічній та гранецентрованої кубічній ґратках становить відповідно $\sqrt{3}a/2$ і $a/\sqrt{2}$, внаслідок цього існує така, на перший погляд, велика розбіжність у значеннях сум при великих n . Значення сум для $n=4$ обраховано з точністю до 4-го знаку після коми. При $n \geq 5$ ці суми досить швидко збігаються і можуть обчислюватися з наперед заданою точністю. Принагідно варто зауважити, що ці та інші типи ґраткових сум можна рахувати за допомогою перетворення еліптичних θ -функцій [12, 13].

Очевидно, що загальний розв'язок системи рівнянь (20) знаходиться зовсім просто. Натомість розв'яжемо цю систему для конкретних значень степенів n_i . Виберемо, наприклад, потенціал парної міжатомної взаємодії у вигляді

$$V(r) = \frac{A_1}{r^5} + \frac{A_2}{r^6} + \frac{A_3}{r^{12}}, \quad (24)$$

який можна трактувати, скажімо, як “модифікований” потенціал Леннард-Джонса. В цьому випадку розв'язки (параметри потенціалу) будуть такими:

$$\begin{aligned} A_1 &= a^8 (0.13359P_{xxx} + 0.08643P_{xyy} + 2.03658P_{xyx}), \\ A_2 &= a^9 (0.00531P_{xyy} - 0.18026P_{xxx} - 2.59435P_{xyx}), \\ A_3 &= a^{15} (0.02896P_{xxx} - 0.02355P_{xyy} + 0.29710P_{xyx}) \end{aligned} \quad (25)$$

– для простої кубічної ґратки;

$$\begin{aligned} A_1 &= a^8 (0.04055P_{xxx} - 0.01360P_{xyy} - 0.08542P_{xyx}), \\ A_2 &= a^9 (0.02625P_{xyy} - 0.04119P_{xxx} + 0.06528P_{xyx}), \\ A_3 &= a^{15} (0.00159P_{xxx} - 0.00165P_{xyy} + 0.00010P_{xyx}) \end{aligned} \quad (26)$$

– для об'ємноцентрованої кубічної ґратки;

$$\begin{aligned} A_1 &= a^8 (0.02804P_{xxx} - 0.02218P_{xyy} - 0.03173P_{xyx}), \\ A_2 &= a^9 (0.01769P_{xyy} - 0.02072P_{xxx} + 0.02162P_{xyx}), \\ A_3 &= a^{15} (0.00017P_{xxx} - 0.00016P_{xyy} - 0.00010P_{xyx}) \end{aligned} \quad (27)$$

– для гранецентрованої кубічної ґратки.

Якщо ґратка має нижчу симетрію, то кількість незалежних рівнянь у системі (16) зростає, це дає змогу вводити більшу кількість параметрів у моделі потенціалу, і такий потенціал більш адекватно описуватиме взаємодію між атомами. Подібним чином можна розраховувати першу та другу похідні потенціалу як дискретні величини для обмеженої кількості найменших міжатомних відстаней. Однак варто зауважити, що даний метод може бути застосований до реальних кристалів кубічної сингонії з певними застереженнями. Як правило, для таких кристалів характерна іонна взаємодія між атомами. По-перше, якщо потенціал міститиме не заекрановані відповідним чином кулонівські складові, то у виразах (2)–(5), (16) і т. д. ґраткові суми будуть розбіжними. По-друге, пружні властивості іонних ґраток слід розглядати разом з їхніми електричними властивостями. Для цього можна видозмінити загальну теорію методу довгих хвиль [10], вводячи додаткові параметри, такі як напруженість макроскопічного електричного поля та діелектрична поляризація.

Література

1. X.Gonze, Phys. Rev. A 52, 1096 (1995).
2. C.Lee, Phys. Rev. B 54, 8973 (1996).
3. X.Gonze, J.-C.Charlier, D.C.Allan, M.P.Tetter, Phys. Rev. B 50, 13035 (1994).
4. R.O.Jones, O.Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
5. Siging Wei, M.Y.Chou, Phys. Rev. Lett. 69, 2799 (1992).
6. Andrew A.Quong, Barry M.Klein, Phys. Rev. B 46, 10734 (1992).
7. J.M.Recio, E.Francisco, M.Flórez, A.Martín Pendás, J. Phys: Condens. Matter 5, 4975 (1993).
8. S.Tsuneyuki, M.Tsukada, H.Aoki, Y.Matsui, Phys. Rev. Lett. 61, 869 (1988).
9. G.J.Kramer, N.P.Farragher, B.W.H.van Beest, R.A.van Santen, Phys. Rev. B 43, 5068 (1990).
10. М.Борн, Х.Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток (ИЛ, Москва, 1958).
11. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Теоретическая физика. В 10-ти т. Т. VII. Теория упругости (Наука, Москва, 1987).
12. R.Dh.Misra, Proc. Cambr. Philos. Soc. 36, 173 (1940).
13. Л.С.Дубровский, Г.О.Пилюян, В.С.Урусов, Кристаллография 31, 1214 (1986).

CALCULATION OF THE PARAMETERS OF THE INTERATOMIC POTENTIALS FOR CUBIC LATTICES IN THE LONG-WAVE APPROXIMATION

O.V.Knihinitskyi

Department for Theoretical Physics, Ivan Franko National University of Lviv,
12 Drahomanov St., Lviv, UA-79005
e-mail: knih@ktf.franko.lviv.ua

A method for the calculation of the atomic force constants and interatomic potential parameters within the long-wavelength approach in the crystal lattice oscillation theory is proposed. Parameters of some power-like models for two-particle interaction potentials for different types of one-component cubic lattices are obtained using numerical techniques. In the resulting formulae the parameters of the potentials are expressed via elastic moduli of a crystal. The presented techniques can be utilized in computations for periodic structures lacking the center of inversion.