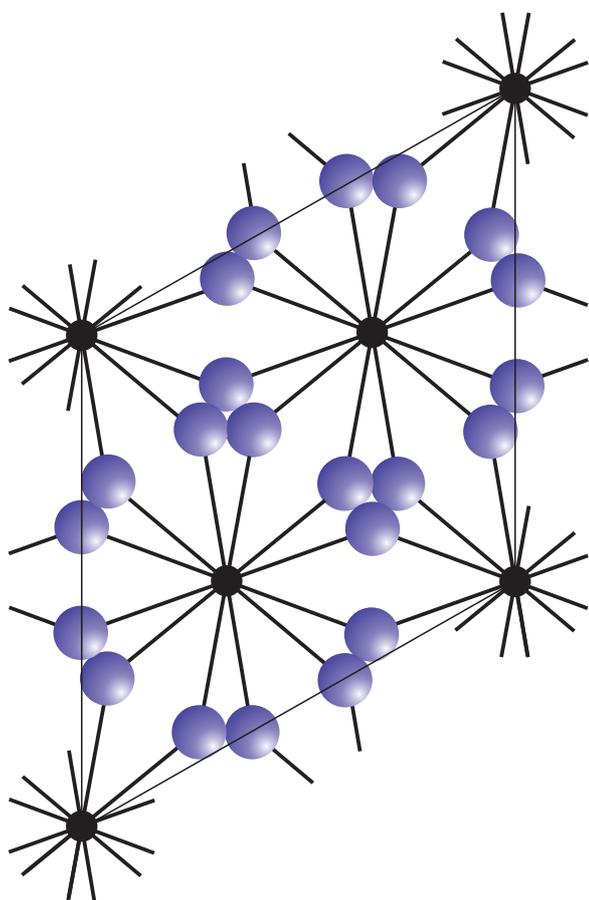




**им. Л. В. Киренского**



В. А. Ковалжи  
С. Н. Крылова  
А. С. Орешонков

РАСЧЕТ  
ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ  
КРИСТАЛЛОВ  
В ПРОГРАММЕ LADY

Методическое пособие

---

**Препринт 852Ф**  
**Красноярск, 2011**

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН

ФГАОУ ВПО СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
филиал  
ЛЕСОСИБИРСКИЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Препринт № 852Ф

**РАСЧЕТ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ  
В ПРОГРАММЕ LADY**

Ковалжи В. А., Крылова С. Н., Орешонков А. С.

Методическое пособие

Красноярск 2011

УДК 548.3

Ковалжи В. А., Крылова С. Н., Орешонков А. С.

РАСЧЕТ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ В ПРОГРАММЕ LADY.

Методическое пособие.

Препринт № 852Ф. – Красноярск: Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 2011. – 47 с., с илл.

Методическое пособие представляет собой краткую инструкцию по работе в программном пакете LADY. Содержит подробное описание всех модулей программы с иллюстрациями.

Кратко изложены феноменологические модельные методы расчета фоновых спектров кристаллов. Теоретические вопросы изложены сравнительно просто, без математических деталей, и не требуют от читателя предварительной специальной подготовки.

Приведен расчет спектров комбинационного рассеяния на примере кристалла  $\text{ScF}_3$ .

Методическое пособие предназначено для студентов, аспирантов, а также научных работников, специализирующихся в области спектроскопии конденсированных сред.

Рецензент

доктор физико-математических наук

А. Н. Втюрин

© Институт физики

им. Л. В. Киренского СО РАН, 2011

## Оглавление

Введение .....	5
Глава 1. Программный пакет LADY .....	6
1.1. Структура программы LADY .....	6
1.2. Работа в среде программы LADY .....	18
1.2.1. Создание новой структуры кристалла .....	18
1.2.2. Расчет динамики решетки кристалла .....	19
Глава 2. Теоретические основы расчетов .....	25
2.1. Колебания решетки и упругость в центре зоны Бриллюэна .....	25
2.1.1. Колебания решетки .....	26
2.1.2. Интенсивность инфракрасного поглощения .....	26
2.1.3. Интенсивность комбинационного рассеяния .....	27
2.1.5. Упругие константы .....	27
2.1.6. Пьезоэлектрические константы .....	27
2.1.6. Симметричный анализ .....	28
2.1.7. Дифференцирование частот .....	28
2.1.8. Дифференцирование упругих констант .....	28
2.2. Фононные состояния .....	29
2.2.1. Дисперсия фононов .....	29
2.2.2. Сканирование зоны Бриллюэна .....	30
2.2.3. <i>Density-of-state</i> (плотность состояний) .....	30
2.2.4. <i>Partial atomic density-of-state</i> (частичная плотность состояний) .....	30
2.2.5. <i>Thermodynamic functions</i> (термодинамические функции) .....	31
2.2.6. <i>Atomic thermal parameters (ATP)</i> (атомарные тепловые параметры) .....	31
2.2.7. <i>Pair distribution function (PDF)</i> (функция парного распределения) .....	32
2.3. Оптимизация геометрии .....	32
2.3.1. Оптимизация геометрии решетки .....	32
2.3.2. Изменение геометрии, индуцированное давлением .....	33
Глава 3. Феноменологические модельные методы расчета фононных спектров кристаллов .....	35
3.1. Модель внутриатомных потенциалов (IAP) .....	35
3.2. Модель жесткого иона (RIM) .....	36
3.3. Модель валентно-силового поля (VFF) .....	37
3.4. Модель поляризуемого иона (PIM). Оболочечная модель (SM) .....	38
Глава 4. Расчет спектров комбинационного рассеяния на примере кристалла ScF <sub>3</sub> .....	39

Приложение 1. Основные единицы, используемые в программе LADY .....	42
Приложение 2. Ключевые слова .....	43
Приложение 3. Ограничения пакета.....	45
Приложение 4. Физические константы.....	46
Благодарности.....	47
Список литературы.....	48

## Введение

Существующий быстрый прогресс компьютеров стимулирует развитие математических моделей, которые нацелены на описание реальных процессов в природе. Совершенствование таких моделей включает, как правило, учет все большего количества факторов, а их динамику и взаимодействия. В результате иногда возникает модель, включающая огромное число параметров неясного смысла, внутри которой уже невозможно выбрать главные факторы, определяющие изучаемое явление.

Существуют программные пакеты, которые моделируют динамические свойства кристаллов (Unisoft, Climax, Molecular Simulations и т. д.). Каждая из них имеет свои преимущества и недостатки (удобство в использовании, графические средства и т. д.). В данном методическом пособии рассматривается программный пакет LADY (Lattice Dynamics – «Динамика Решетки»), который позволяет моделировать различные свойства кристалла, включая:

- ✓ Структуру кристалла.
  - ✓ Динамические свойства – фононные состояния, упругие и пьезоэлектрические константы.
  - ✓ Спектры инфракрасного поглощения, комбинационного рассеяния, нейтронного рассеяния.
  - ✓ Термодинамические свойства – зависимость структуры кристалла от температуры и давления.
- 
- LADY позволяет производить расчет динамики решетки в рамках различных моделей потенциалов.
  - LADY выполняет автоматические вычисления симметрии кристалла для структур кристалла и фононных состояний.
  - LADY применима для кристаллов произвольного химического и пространственного состава.
  - LADY включает графические модули, которые позволяют наглядно представить структуру кристалла, вычисленные собственные вектора, отношения дисперсии фононов, плотность состояний и другие вычисленные зависимости.
  - LADY обладает дружественным пользователю интерфейсом.

# Глава 1. Программный пакет LADY

## 1.1. Структура программы LADY

Пакет LADY состоит из нескольких вычислительных модулей, которые служат для решения различных задач. В пакет входит семь основных модулей:

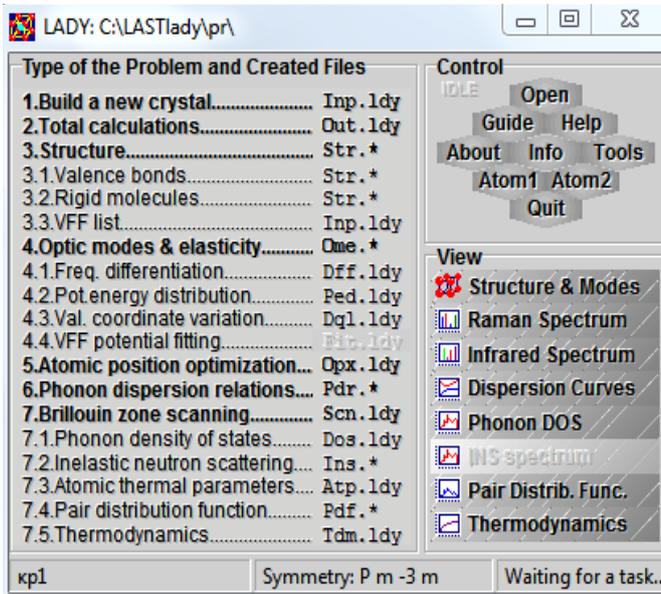


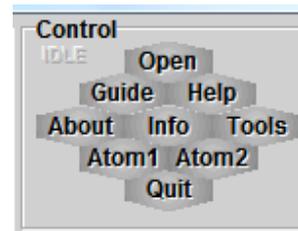
Рис. 1.1.1. Меню выбора вычислительной программы.

**Type of the Problem and Created Files** (Список основных вычислительных программ)

1. **Build a new crystal** (Создание нового кристалла).
2. **Total calculation** (Общий расчет, полные вычисления).
3. **Structure** (Структура).
  - 3.1. **Valence bonds** (Валентные связи).
  - 3.2. **Rigid molecules** (Жесткие молекулы).
  - 3.3. **VFF list** (Информация для модели валентно-силового поля).
4. **Optic modes and elasticity** (Оптические моды и упругость).
  - 4.1. **Frequency differentiation** (Дифференцирование частот).
  - 4.2. **Potential energy distribution** (Распределение потенциальной энергии).
  - 4.3. **Valence coordinate variation** (Изменение валентных координат).
  - 4.4. **VFF potential fitting** (Подгонка потенциала валентно-силового поля).
5. **Atomic position optimization** (Оптимизация положений атомов).
6. **Phonon dispersion relations** (Дисперсионные соотношения фононов).
7. **Brillouin zone scanning** (Сканирование зоны Бриллюэна).
  - 7.1. **Phonon density-of-state** (Плотность фононных состояний)
  - 7.2. **Inelastic neutron scattering** (Неупругое рассеяние нейтронов)
  - 7.3. **Atomic thermal parameters** (Атомные тепловые параметры)
  - 7.4. **Pair distribution function** (Функция парного распределения)
  - 7.5. **Thermodynamics** (Термодинамика)

## Control (Контрольная панель)

Рис. 1.1.2.  
Контрольная панель программы.



**Open** – Открытие проекта

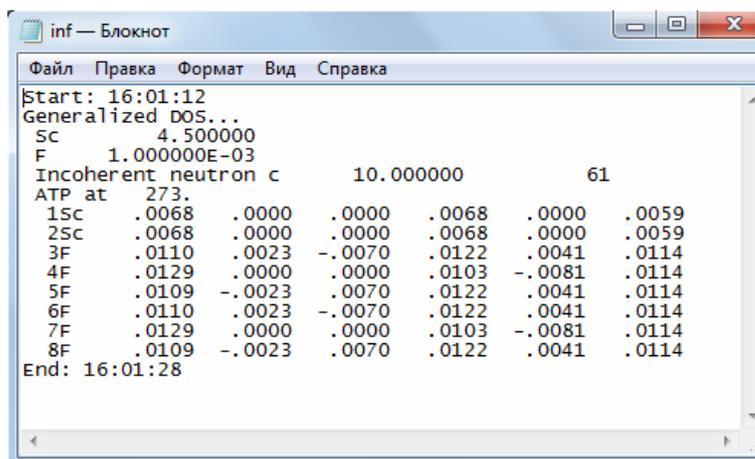
**Guide** – Инструкция по пользованию пакетом

**Help** – Справка

**About** – Информация о программе

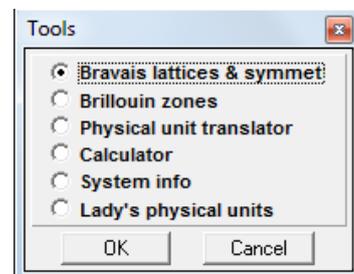
**Info** – Информация о вычислениях

Рис. 1.1.3.  
Окно информации  
о вычислениях.



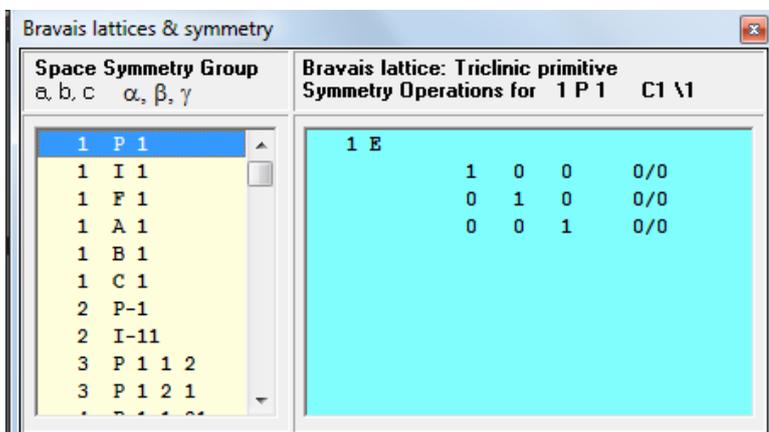
**Tools** – Панель инструментов

Рис. 1.1.4.  
Окно панели инструментов.



**Bravais lattices & symmetry** (Решетки Браве и симметрия)

Рис. 1.1.5.  
Окно выбора  
пространственной группы  
и построения  
решетки Браве.



## Brillouin zones (Зоны Бриллюэна)

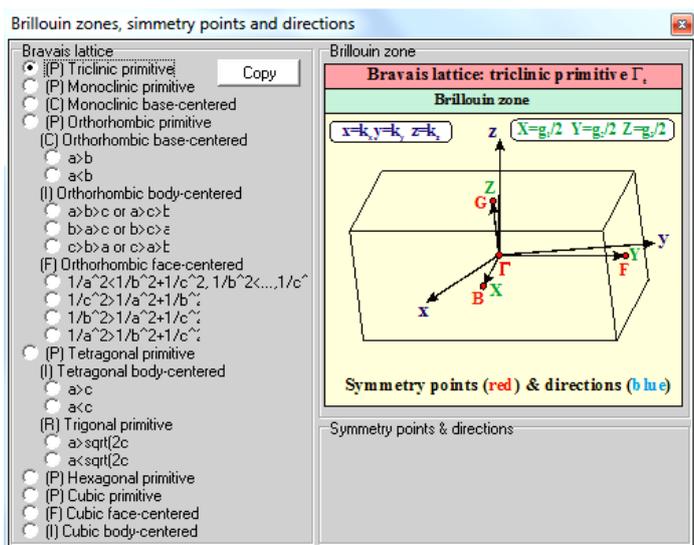


Рис. 1.1.6.  
Окно зоны Бриллюэна.

## Physical unit translation (Переводчик физических величин)

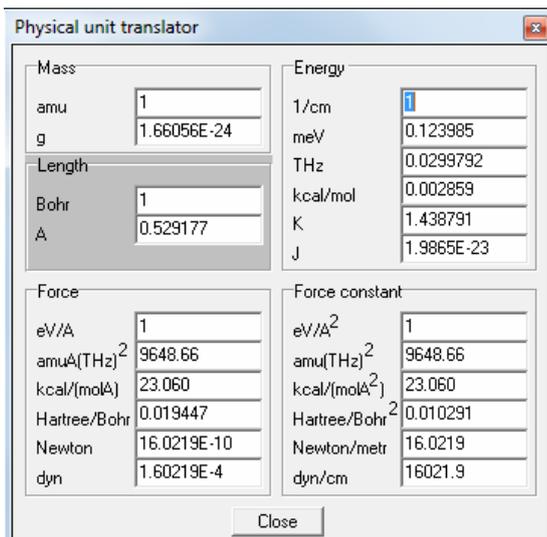


Рис. 1.1.7.  
Окно перевода физических величин.

## Calculator (Графический калькулятор)

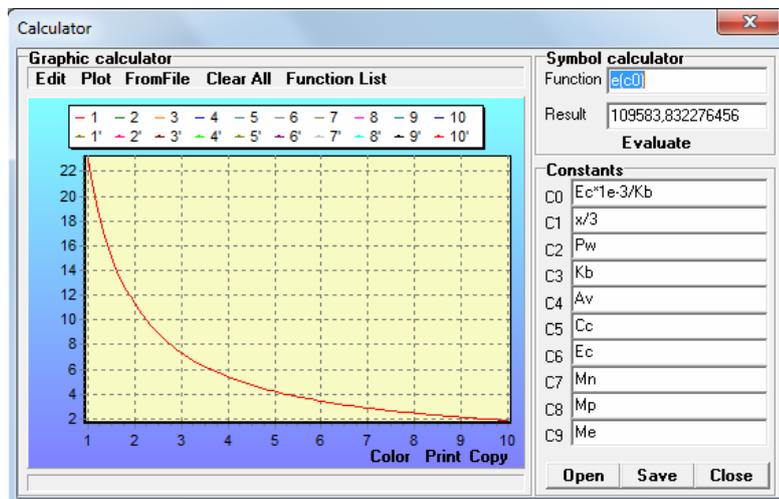


Рис. 1.1.8.  
Окно графического  
калькулятора.

## System info

(Информация о системе: содержит информацию о вашем ПК)

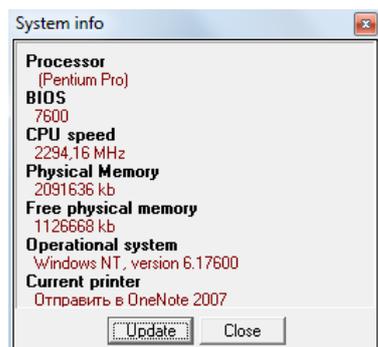


Рис. 1.1.9.

Окно информации о системе.

## LADY's physical units

(физические величины в LADY, см. Приложение 1)

### Atom1 – Параметры атомов из таблицы Менделеева

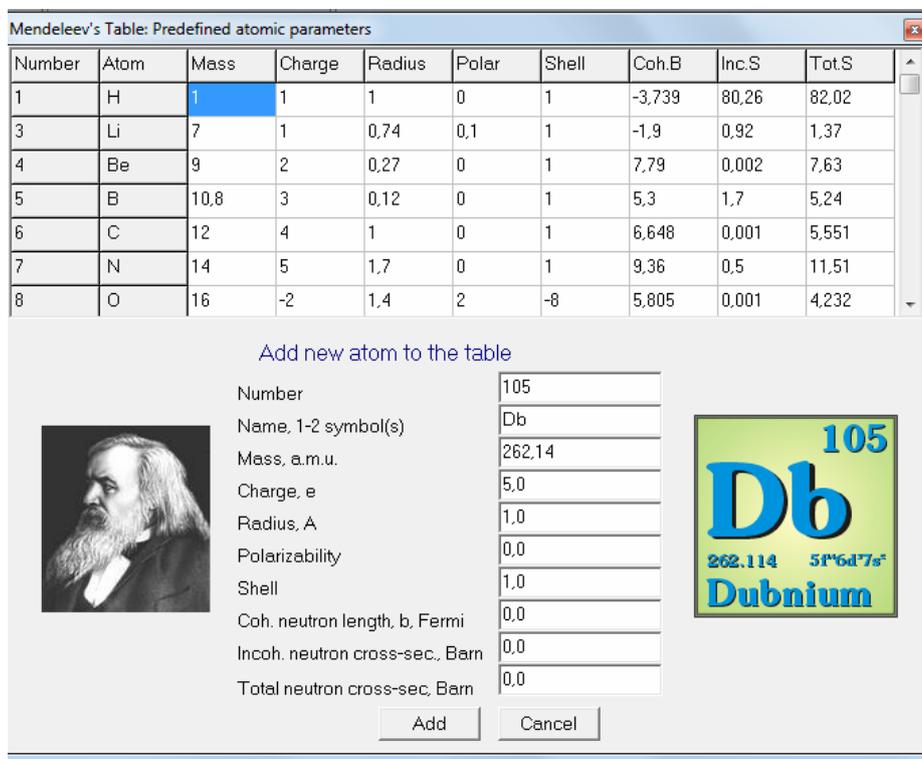


Рис. 1.1.10.  
Окно атомных параметров.

### Atom2 – Параметры атомов в текущем проекте

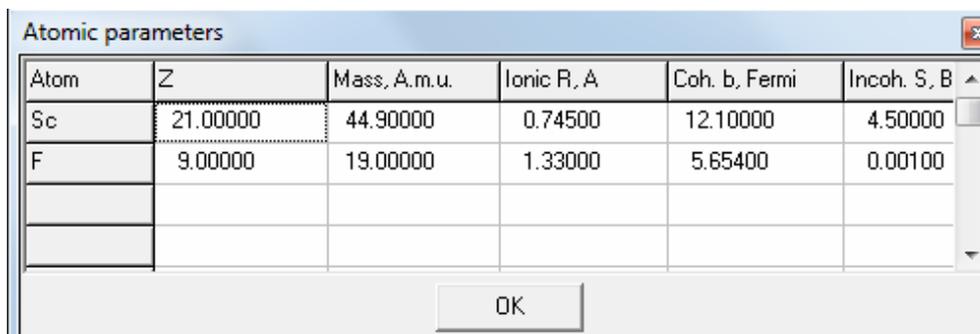


Рис. 1.1.11. Окно параметров атомов в текущем проекте.

**Quit** – Выход из программы

**View** (Набор программ для визуализации полученных результатов)

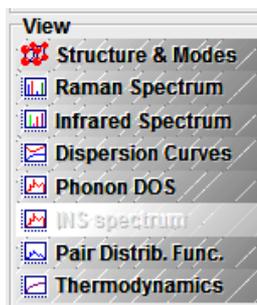


Рис. 1.1.12.  
Меню вызова программ визуализации.

### Structure and Modes viewer

– Модуль просмотра сгенерированной кристаллической структуры

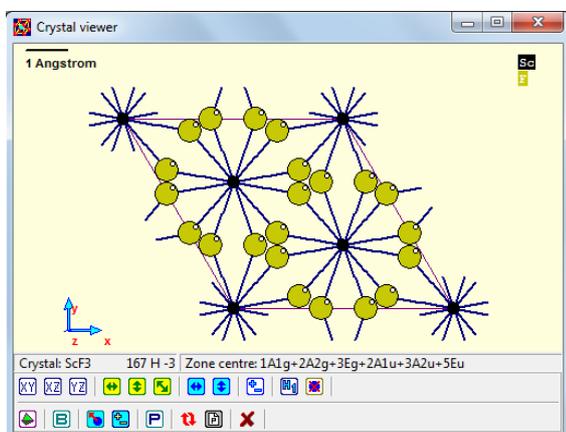


Рис. 1.1.13а. Окно просмотра структуры кристалла.

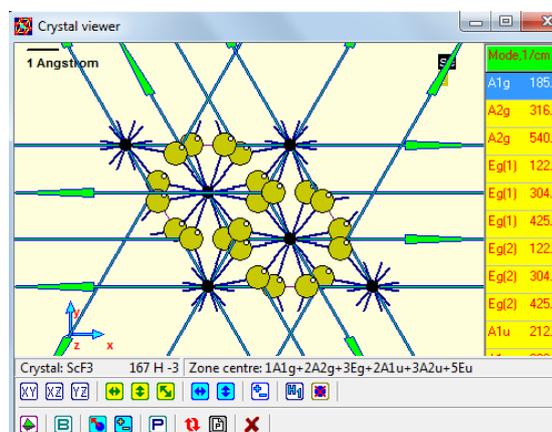


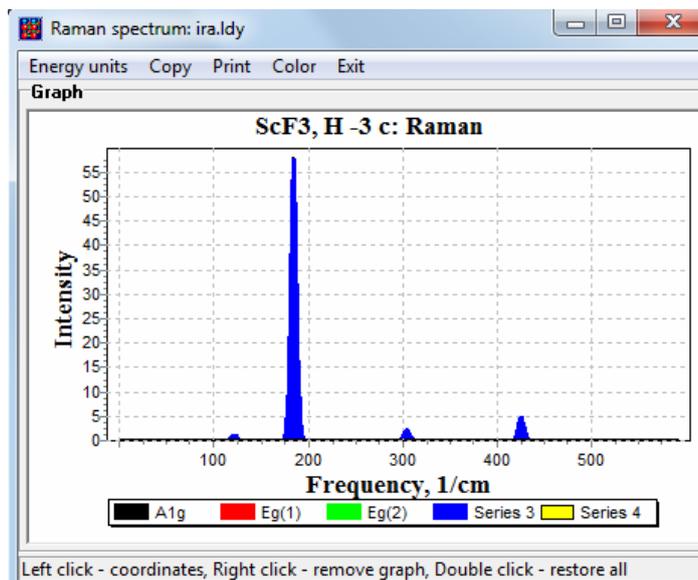
Рис. 1.1.13б. Окно просмотра собственных векторов колебаний.

- отображает проекцию кристалла в координатных осях
- кнопки вращения кристалла
- кнопки смещения структуры
- изменяет масштаб структуры
- отображает название элементов в структуре
- уменьшает размер атомов
- строит полиэдры
- отображает валентные связи между атомами
- отображает смещения атомов и частоты колебаний
- изменяет масштаб векторов смещения атомов
- изменяет размер структуры
- копирует изображение в системный буфер обмена
- выводит на печать структуру кристалла
- выход из оболочки

## Raman spectrum viewer

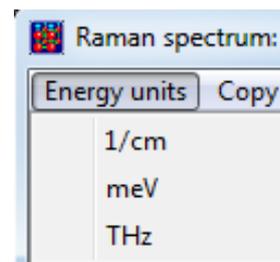
– Модуль просмотра спектров комбинационного рассеяния

Рис. 1.1.14.  
Окно просмотра спектра  
комбинационного рассеяния.



## Energy units – Выбор единиц измерения

Рис. 1.1.15.  
Окно выбора единиц измерения  
спектральной шкалы.



## Особенности управления отображения спектра при помощи манипулятора

При нажатии на левую кнопку манипулятора и выделении с левого верхнего угла в правый нижний происходит увеличение масштаба (и наоборот):

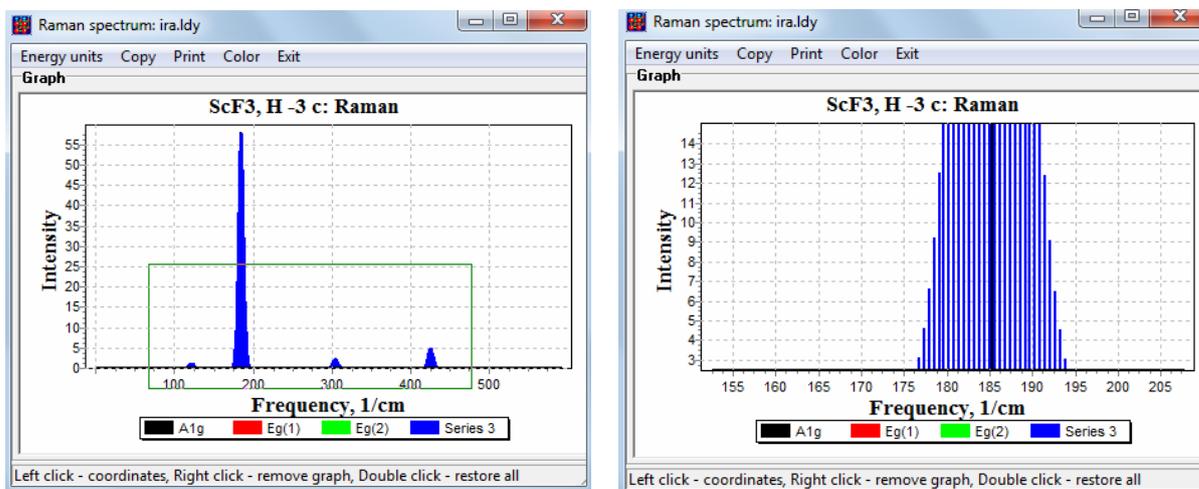


Рис. 1.1.16. Изменение масштаба спектра.

При нажатии левой кнопкой манипулятора в какую-либо точку графика, будут отображены координаты этой точки.

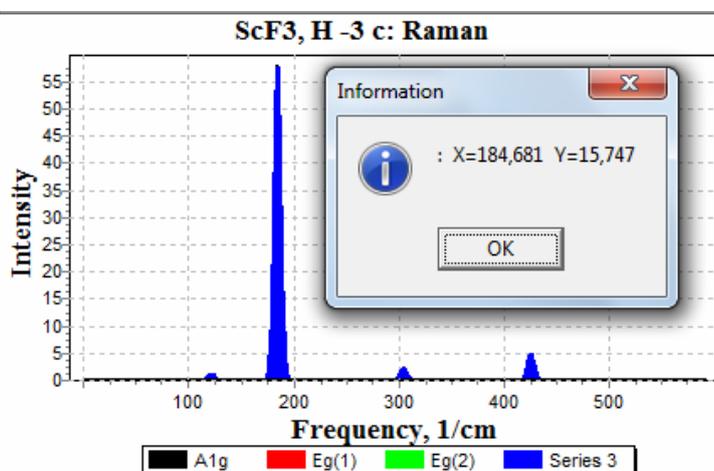


Рис. 1.1.17.  
Отображение координат точки на спектре.

При нажатии правой клавиши манипулятора, позиционированного на графике, на рисунке остаются только пики, соответствующие положениям и интенсивностям активных колебаний.

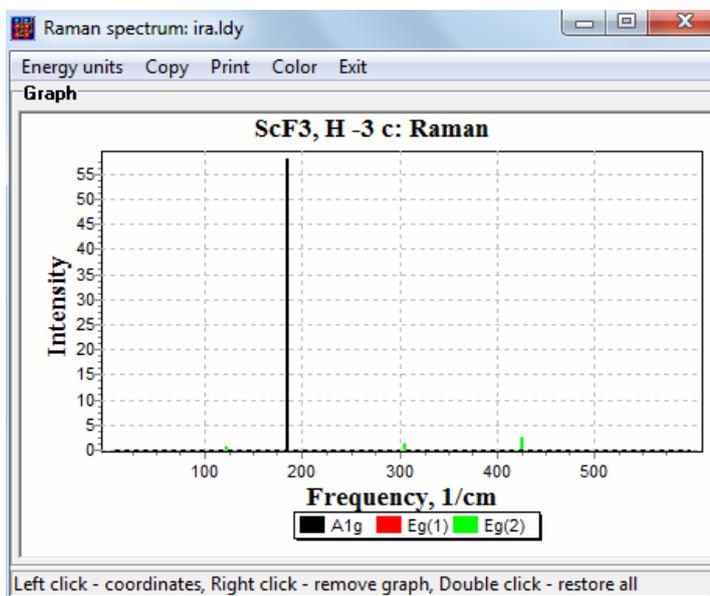
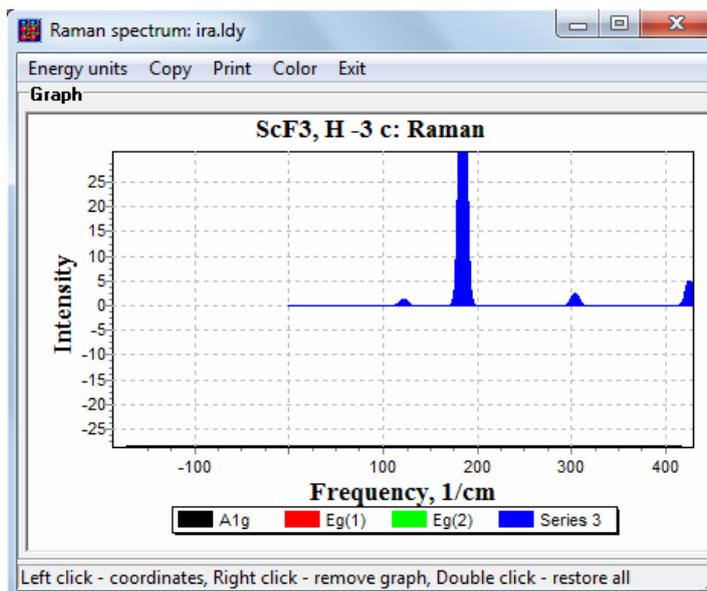


Рис. 1.1.18.  
Отображение спектральных линий в виде вертикальных отрезков.

Удерживая нажатой правую клавишу манипулятора и смещая его, можно перемещать начало системы координат графика:

Рис. 1.1.19.  
Смещение начала  
системы координат спектра.

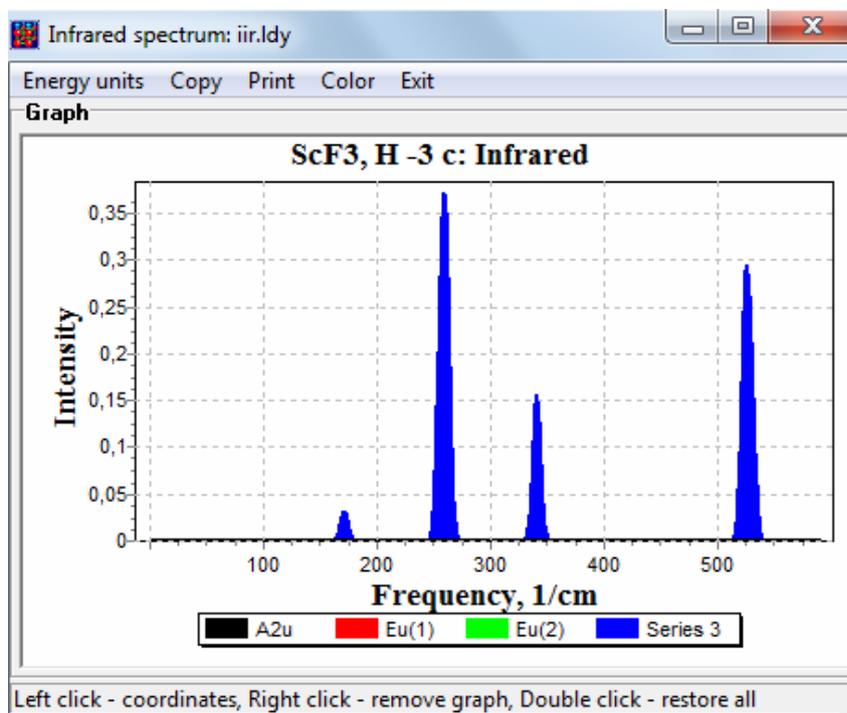


#### Infrared spectrum viewer

– Модуль просмотра спектров инфракрасного поглощения.

Работа в этом модуле аналогична работе с **Raman spectrum viewer**.

Рис. 1.1.20.  
Окно модуля  
просмотра спектров  
ИК поглощения.



### Dispersion Curves viewer

– Модуль просмотра дисперсионных кривых.

Работа в этом модуле аналогична работе с **Raman spectrum viewer**.

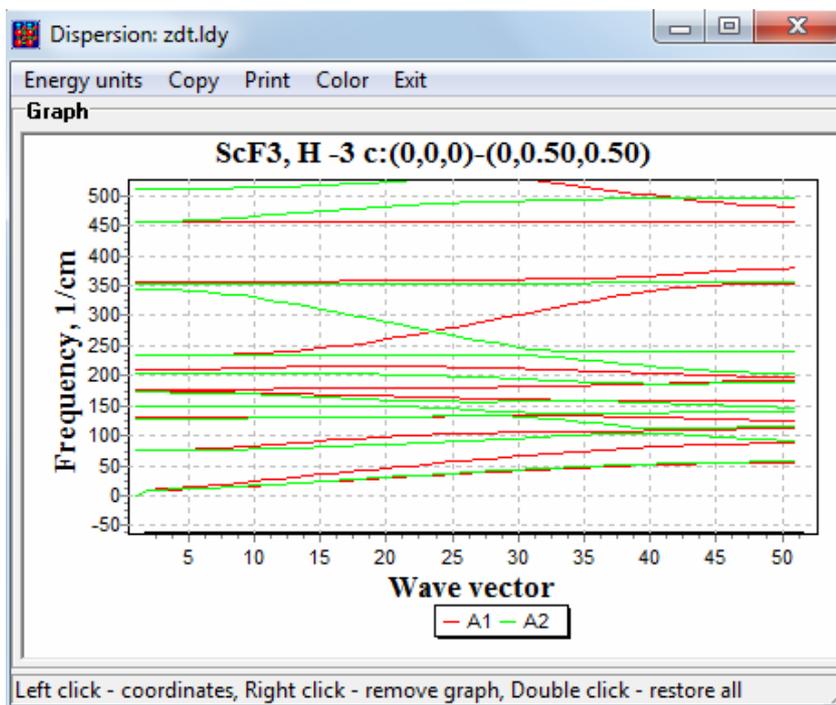


Рис. 1.1.21.  
Окно модуля просмотра дисперсионных кривых.

### Phonon Density viewer

– Модуль просмотра плотности фононных состояний.

Работа в этом модуле аналогична работе с **Raman spectrum viewer**.

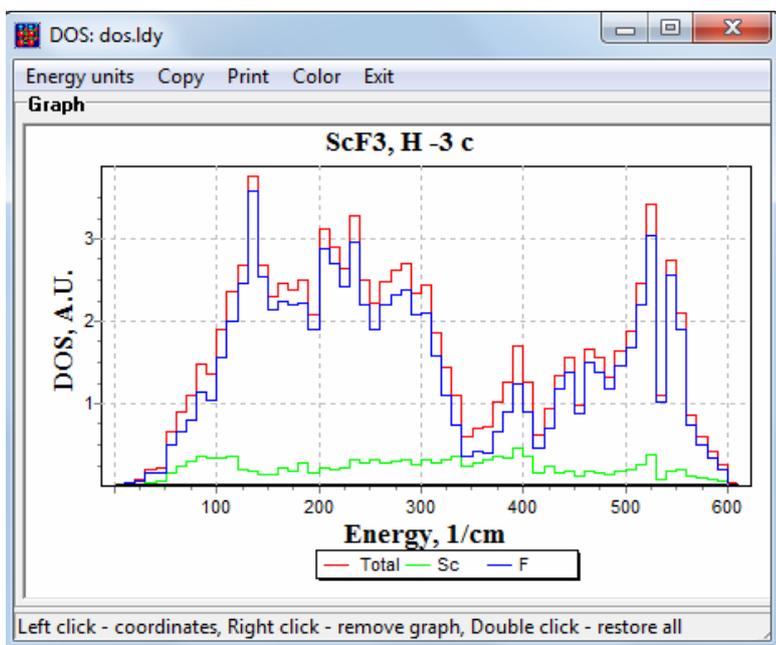


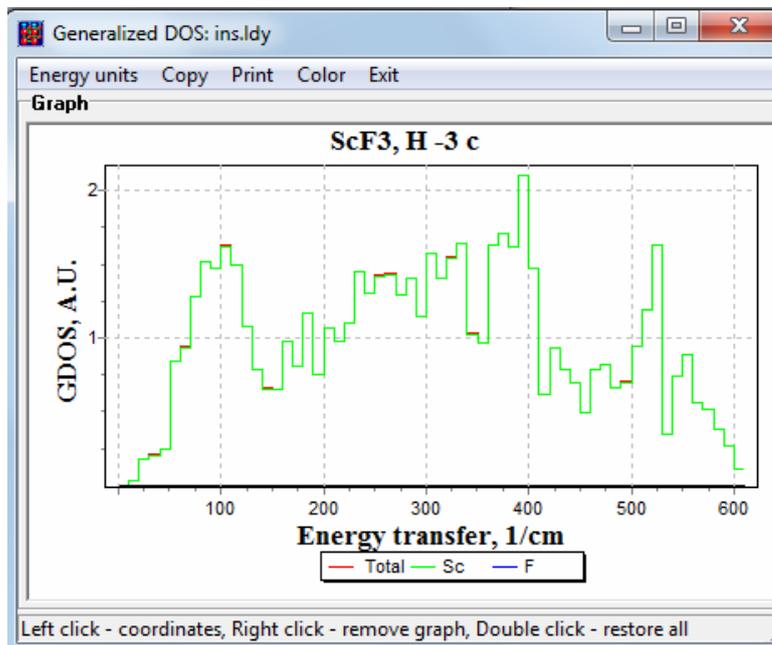
Рис. 1.1.22.  
Окно модуля просмотра плотности фононных состояний.

### Inelastic neutron scattering spectrum

– Модуль просмотра неупругого рассеяния нейтронов.

Работа в этом модуле аналогична работе с **Raman spectrum viewer**.

Рис. 1.1.23.  
Окно модуля просмотра  
спектра неупругого  
рассеяния нейтронов.

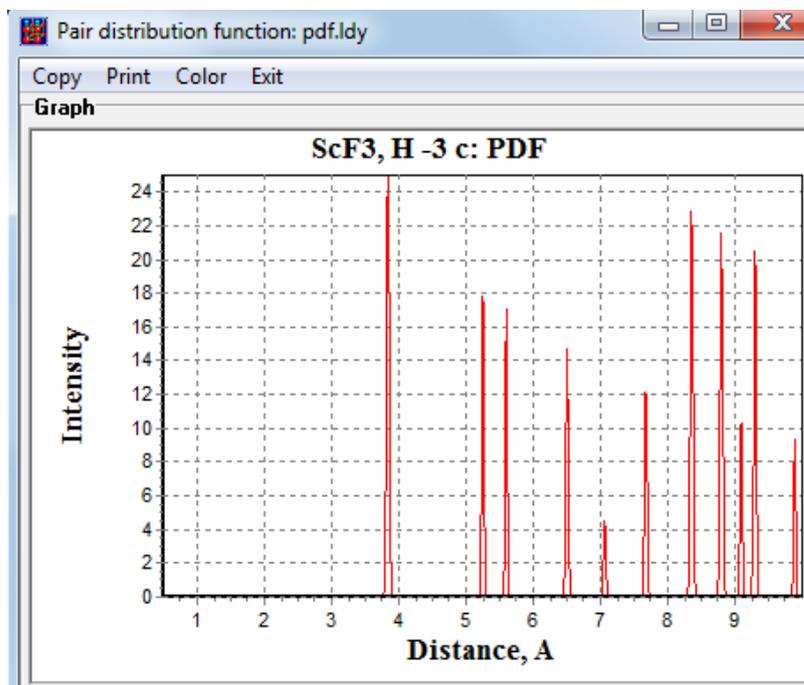


### Pair distribution function –

Модуль просмотра функции парного распределения.

Работа в этом модуле аналогична работе с **Raman spectrum viewer**.

Рис. 1.1.24.  
Окно модуля просмотра  
функции  
парного распределения.



### Thermodynamics viewer

– Модуль просмотра отображения термодинамических параметров.  
Отображается температурная зависимость теплоемкости и энтропии.  
Работа в этом модуле аналогична работе с **Raman spectrum viewer**.

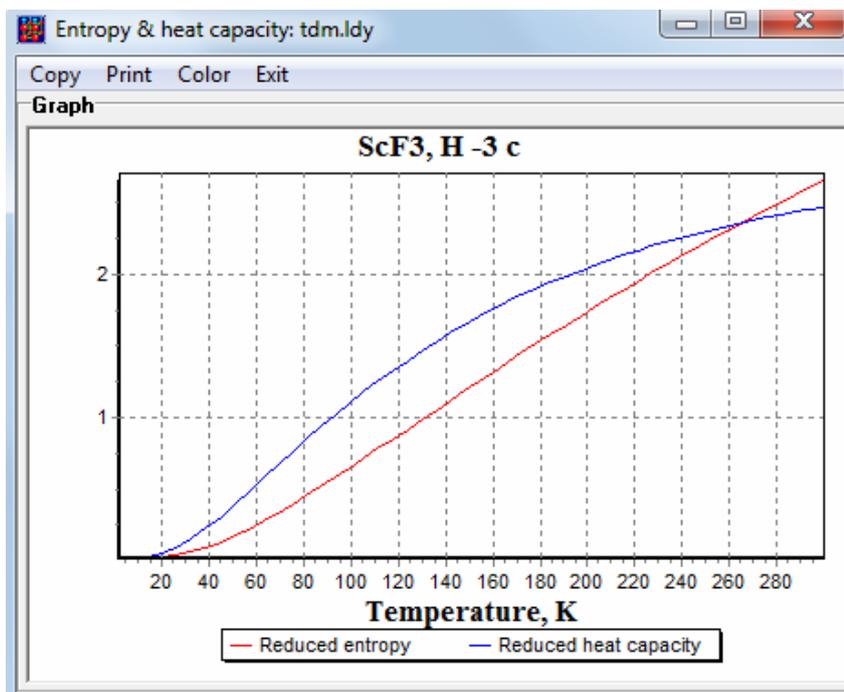


Рис. 1.1.24.  
Окно модуля просмотра  
термодинамических  
параметров.

Обмен входными и выходными данными между всеми программами совершается посредством нескольких файлов. Все эти файлы имеют одинаковое расширение **.ldy**, но разные имена (см. табл. 1):

**Таблица 1**

Назначение служебных файлов программного пакета LADY

Имя файла	Назначение файла
<b>Inp.ldy</b>	Входные данные
<b>Out.ldy</b>	Итоговый файл вывода для последней решенной задачи
<b>Cry.ldy</b>	Данные для Structure and Rigid molecules (Структура и Жесткие молекулы)
<b>Val.ldy</b>	Данные для Valence bonds (Валентные связи)
<b>Pdt.ldy</b>	Данные для Structure and modes viewer (Программа просмотра структуры и собственных векторов нормальных колебаний)
<b>Pot.ldy</b>	Данные для Optic modes and elasticity (potential energy and derivatives) (Оптические моды и упругость (потенциальная энергия и производные))
<b>Vib.ldy</b>	Данные для Optic modes and elasticity (zone-center vibrations, elastic and piezo-electric constants) (Оптические моды и упругость (колебания в центре зоны, упругие и пьезоэлектрические константы))
<b>lir.ldy</b>	Данные для Optic modes and elasticity (infrared spectrum simulation) (Оптические моды и упругость, моделирование инфракрасного спектра)
<b>Ira.ldy</b>	Данные для Optic modes and elasticity (Raman spectrum simulation) (Оптические моды и упругость, моделирование спектров комбинационного рассеяния)
<b>Dff.ldy</b>	Данные для Frequency differentiation (Производные частот по параметрам потенциала)
<b>Ped.ldy</b>	Данные для Potential energy distribution (Распределение потенциальной энергии)
<b>Dql.ldy</b>	Данные для Valence coordinate variation (Изменение координат валентности)
<b>Fit.ldy</b>	Данные для VFF potential fitting (Подгонка потенциала валентно-силового поля)
<b>Opх.ldy</b>	Данные для Geometry optimization (Оптимизация геометрии)
<b>Dsp.ldy</b>	Данные для Phonon dispersion relations (Дисперсионные соотношения фононов)
<b>zdt.ldy</b>	Данные для Dispersion Curves viewer (Просмотр дисперсионных кривых)
<b>scn.ldy</b>	Данные для Brillouin zone scanning (Сканирование зоны Бриллюэна)
<b>dos.ldy</b>	Данные для Phonon density-of-state (Плотность состояний фононов)
<b>dsf.ldy</b>	Данные для Inelastic neutron scattering (Dynamical struc. factor) (Неупругое рассеяние нейтронов (динамический структурный фактор))
<b>ins.ldy</b>	Данные для Inelastic neutron scattering (Generalized phonon DOS) (Неупругое рассеяние нейтронов, обобщенная плотность состояний)
<b>atp.ldy</b>	Данные для Atomic thermal parameters (Атомные тепловые параметры)
<b>crl.ldy</b>	Данные для Pair distribution function (thermal correlations) (Функция парного распределения, температурные корреляции)
<b>pdf.ldy</b>	Данные для Pair distribution function (Функция парного распределения)
<b>tdm.ldy</b>	Данные для Thermodynamics (Термодинамика)

## 1.2. Работа в среде программы LADY

### 1.2.1. Создание новой структуры кристалла

Чтобы создать новую структуру, нужно нажать **Build a new crystal**; появится диалоговое окно:

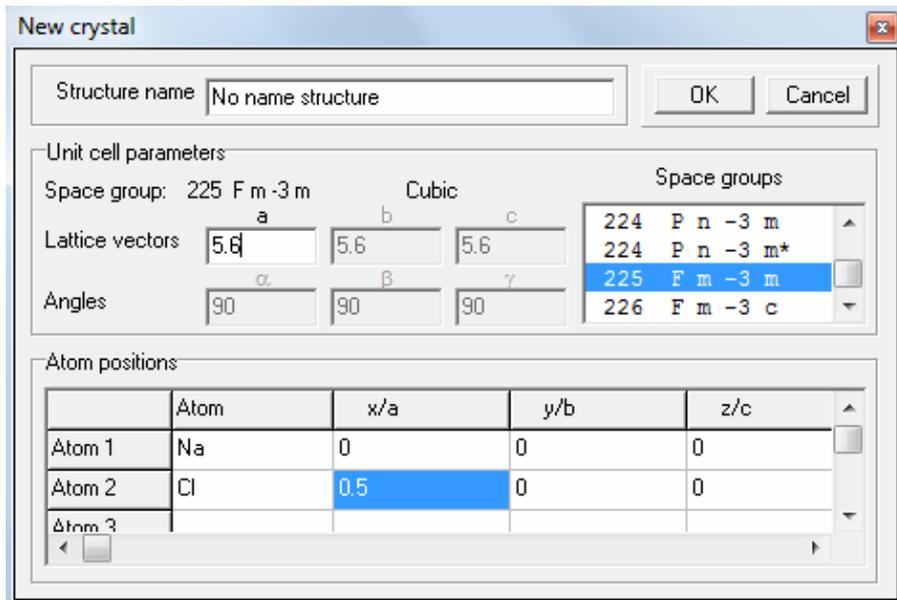


Рис. 1.2.1.  
Диалоговое окно  
создания  
новой структуры.

В появившемся диалоговом окне необходимо ввести:

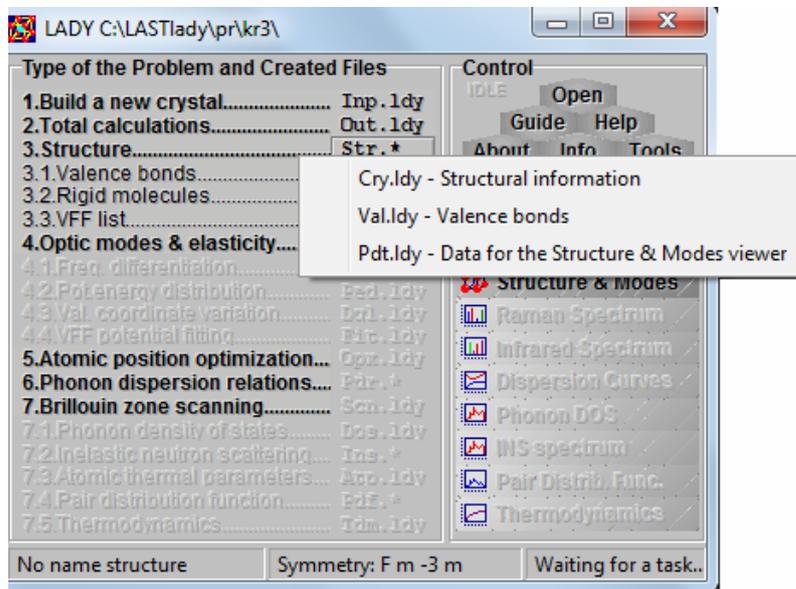
1. **Structure name** (название структуры).
2. **Unit cell parameters** (параметры элементарной ячейки).
  - 2.1 **Space groups** (выбрать пространственную группу).
  - 2.2 **Lattice vectors (a, b, c)** (параметры или векторы решетки).
  - 2.3 **Angles** (углы).
3. **Atom positions** (координаты атомов).
  - 3.1 **Atom 1 (Atom – название атома, x/a, y/b, z/c – относительные координаты, Charge – заряд атома).**

После заполнения параметров структуры кристалла нажать **OK**, программа предложит выбрать директорию для сохранения проекта. Убедительно рекомендуется использовать отдельную директорию для каждого изучаемого проекта!

### 1.2.2. Расчет динамики решетки кристалла

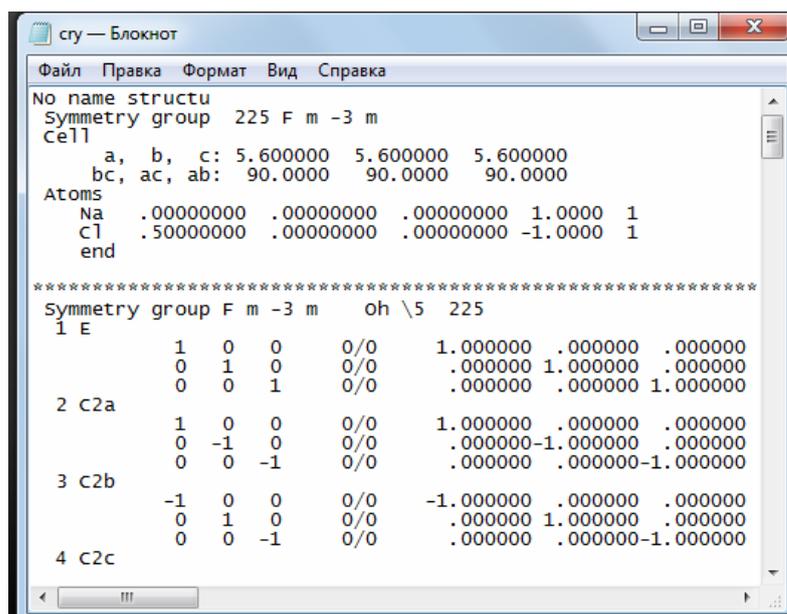
Сгенерированная программой информация о структуре кристалла находится в текстовом файле **Cry.Idy**. Для ее просмотра следует нажать правой клавишей мыши по **Str.\***:

Рис. 1.2.2.  
Переход к просмотру  
структурной информации.



В файле **Cry.Idy** содержится информация о параметрах кристалла: название, пространственная группа, параметры решетки, координаты атомов и т. д. (используя полосу прокрутки можно просмотреть всю информацию о кристалле). Пример файла показан на рис. 1.2.3.

Рис. 1.2.3.  
Пример отображения  
структурной информации  
в файле **Cry.Idy**.



## Выбор расчетной модели

Чтобы приступить к расчету, необходимо указать во входном файле тип и параметры используемой модели взаимодействий. Пример задания этих параметров показан на рис. 1.2.4.

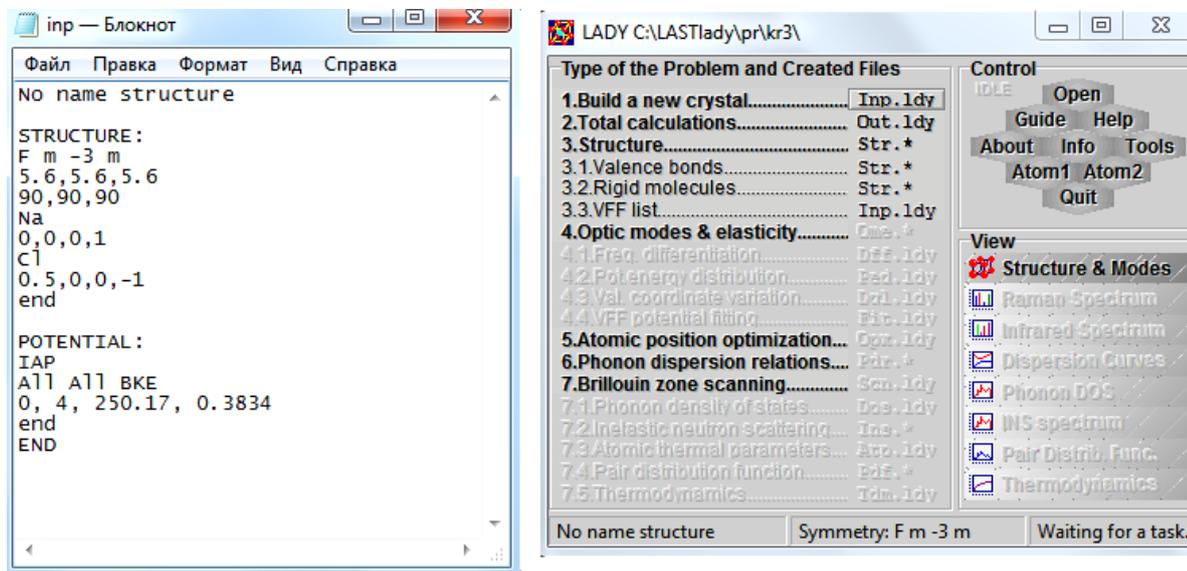


Рис. 1.2.4. Пример задания параметров атом-атомных взаимодействий в файле **inp.ldy**.

**Первая строка** – название структуры.

После ключевого слова **STRUCTURE** отображается информация о пространственной группе, параметрах и углах элементарной ячейки, и координатах атомов. Задание структуры заканчивается ключевым словом **end**.

Тип потенциала вводится после ключевого слова **POTENTIAL**. Типы используемых потенциалов взаимодействия подробно обсуждаются в гл. 3. По умолчанию программа предлагает использовать модель межатомных потенциалов (**IAP** – Inter-atomic potentials). Задание потенциала заканчивается ключевым словом **end**.

Указываем параметры межатомного взаимодействия, например:

**A11 A11 BKE**

Данная запись означает, что будут учитываться взаимодействия между всеми атомами. В качестве потенциальной функции выбрана функция **BKE** (Born-Karman, потенциал Борна – Кармана).

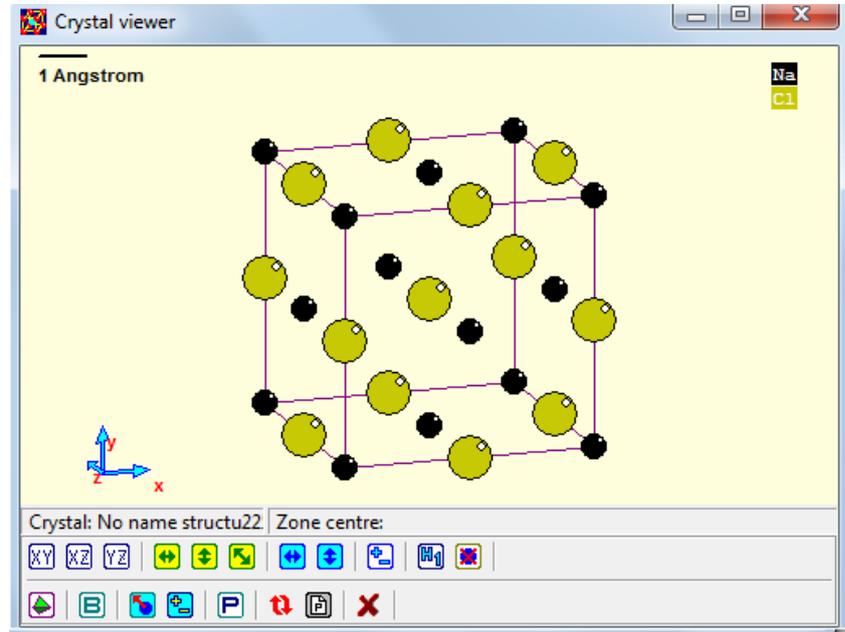
**0, 4, 250.17, 0.3834**

Эта строка содержит информацию об размере области учитываемых взаимодействий (**0, 4** – размер этой области в ангстремах) и эмпирические параметры выбранной потенциальной функции (**250.17, 0.3834** – соответственно величины *a* и *b*, характеризующие данный потенциал). Задание потенциала заканчивается ключевым словом **end**.

Запись данных во входном файле заканчивается ключевым словом END.

По окончании ввода данных можно визуализировать структуру кристалла, запустив **Structure and modes viewer**.

Рис. 1.2.5.  
Визуализация  
структуры кристалла  
по введенным параметрам.



### Расчет динамики решетки кристалла

Чтобы выполнить расчет динамики решетки кристалла с заданными параметрами, необходимо запустить модуль **Optic modes and elasticity**.

Результаты расчетов можно посмотреть в группе файлов **Ome.\***

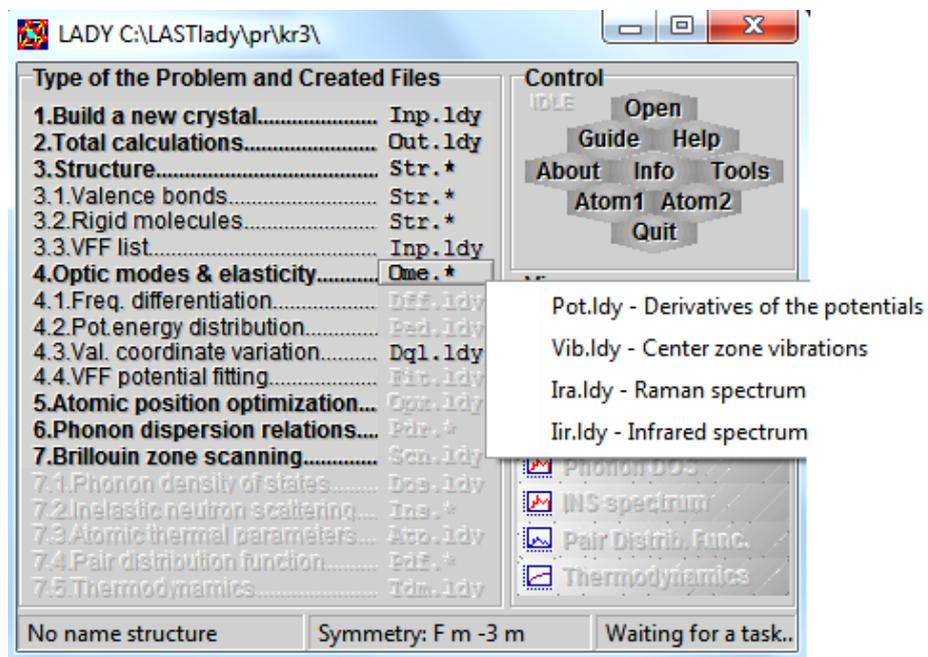


Рис. 1.2.6. Вызов файлов с результатами расчета динамики решетки.

Во всплывающем меню можно выбрать интересующие нас результаты расчетов, представленные в текстовых файлах: **Pot.ldy**, **Vib.ldy**, **Ira.ldy**, **Iir.ldy**); информация о содержании каждого файла представлена в табл. 1. В меню **View** можно просмотреть колебательные спектры, рассчитанные с использованием введенных параметров (**Raman spectrum viewer**, **Infrared spectrum viewer**, рис. 1.1.14; 1.1.20).

После просмотра открываем файл **Pot.ldy**, где обращаем внимание на ключевые строки: **T. ENERGY**, **PRESSURE (kbar)**, **Vu**, рис 1.2.7:

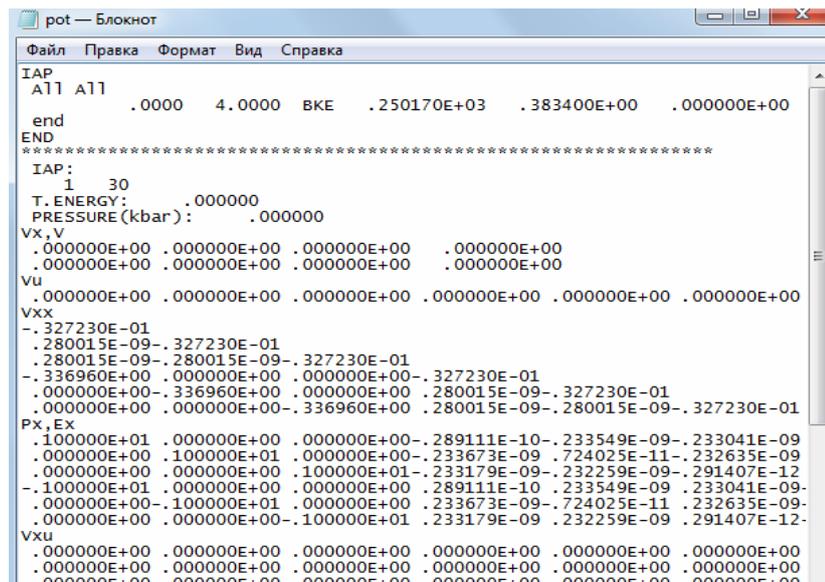


Рис. 1.2.7.  
Вид файла **Pot.ldy**  
с информацией  
о потенциальной  
энергии кристалла.

## Раздел

### T. ENERGY

отображает значение полной энергии кристалла;

### PRESSURE (kbar)

отображает давление в килобарах; при нормальных условиях оно должно равняться нулю.

Если расчет производится при гидростатическом сжатии, следует обратить внимание на ключевую строку **Vu** – (величина сжатия должна быть одинакова по всем направлениям).

### Vu

.000000E+00 .000000E+00 .000000E+00

После просмотра открываем файл **Vib.ldy**, в котором содержится информация о колебательном спектре кристалла (см. табл. 1).

Для устойчивости решетки необходимо, чтобы все частоты колебаний были действительными и положительными.; это же условие накладывается на упругие константы (**ELASTIC CONSTANTS**).

В файле **lra.lfy** содержится информация о собственных векторах и частотах колебаний, активных в спектрах комбинационного рассеяния.

В файле **lir.lfy** содержится информация о собственных векторах и частотах колебаний, активные в спектрах поглощения.

### **Phonon dispersion relations** (дисперсионные соотношения фононов)

Для сканирования зоны Бриллюэна в заданном направлении необходимо вызвать **Phonon dispersion relations**, появится диалоговое окно:

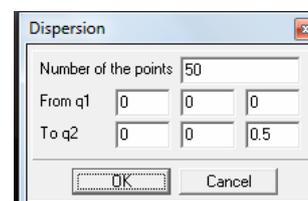


Рис. 1.2.8.  
Диалоговое окно задания направления сканирования зоны Бриллюэна.

В диалоговом окне необходимо указать начальный и конечный векторы зоны Бриллюэна (**q1** и **q2**), между которыми будет производиться сканирование, а также **Number of the points** – число точек между ними.

Полученные дисперсионные зависимости фононов в заданном направлении можно просмотреть, вызвав **Dispersion Curves viewer**.

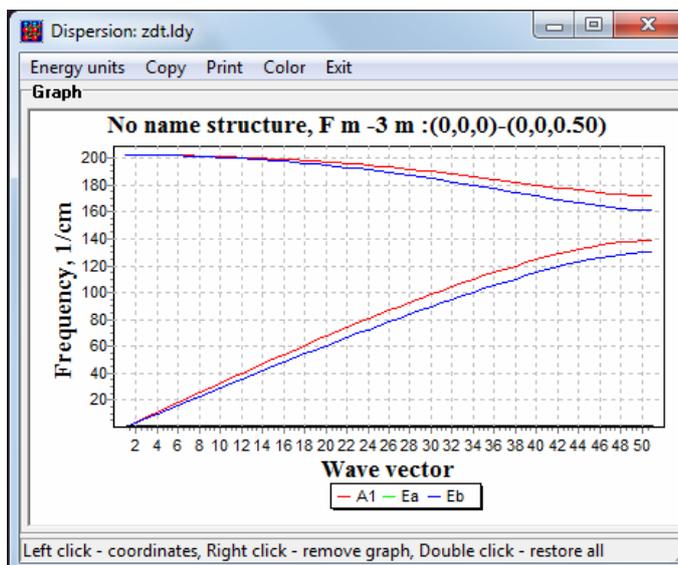


Рис. 1.2.9.  
Рассчитанные дисперсионные кривые фононов.

Также можно произвести полное сканирование зоны Бриллюэна. Этот модуль служит для вычисления фононных состояний по сети волновых векторов.

Входным параметром является число  $N$  точек зоны Бриллюэна, для которых будет произведен расчет. Симметрия решетки учитывается в расчетах автоматически, вычисления проводятся только для одного из каждой звезды симметрично эквивалентных векторов.

Полное число волновых векторов, для которых будет произведен расчет, равно  $N_t = (2N + 1)^3$ ; неразумно высокое значение  $N$  заметно увеличит объем и время вычислений. При выборе значения  $N$  будьте осмотрительны!

Выходные данные (частоты фононов и собственные векторы) записаны в файл **scn.ldy**.

## Глава 2. Теоретические основы расчетов

### 2.1. Колебания решетки и упругость в центре зоны Бриллюэна

Для удобства использования уравнений в дальнейшей работе зададим их нумерацию в соответствии с инструкцией программы (файл **LADY.pdf**).

В программе использованы следующие обозначения:

$x_i$  – координаты атомов (декартовы индексы опущены для простоты).

Рассматриваются только деформации решетки в центре зоны Бриллюэна (трансляционно инвариантные), таким образом  $x_i$  – это позиция в  $i$ -ой подрешетке элементарной ячейки.  $u_\mu$  – однородное натяжение, которое определяется соотношением:

$$\Delta x_{i\alpha} = u_{\alpha\beta} x_{i\beta}.$$

и введены обозначения Фойгта:

$$[\alpha\beta = 11, 22, 33, 23, 13, 12] \leftrightarrow [\mu = 1, 2, 3, 4, 5, 6].$$

- (A.1)  $V(x_i, u_\mu)$  – потенциальная функция, статическая потенциальная энергия в элементарной ячейке;
- (A.2)  $V_i^x = -dV/dx_i$  – силы действующие на атомы;
- (A.3)  $V_\mu^u = -dV/du_\mu$  – однородные напряжения;
- (A.4)  $V_{ij}^{xx} = d^2V/dx_i dx_j$  – атомные силовые константы;
- (A.5)  $V_{i\mu}^{xu} = d^2V/dx_i du_\mu$  – воздействия на атомы, вызванные бесконечно малыми однородными деформациями;
- (A.6)  $V_{\mu\nu}^{uu} = d^2V/du_\mu du_\nu$  – упругие константы;
- (A.7)  $P_i = dP/dx_i$  – эффективные атомные заряды, где  $\mathbf{P}(x_i, u_\mu)$  – поляризация в элементарной ячейке;
- (A.8)  $P_\mu = dP/du_\mu$  – пьезоэлектрические константы;
- (A.9)  $\varepsilon^\infty(\mathbf{r}_i)$  – диэлектрическая константа;
- (A.10)  $\varepsilon_i^\infty = d\varepsilon^\infty/dx_i$  – атомные производные диэлектрической константы;

Значения величин ((A.1)–(A.10)) позволяют рассчитать следующие динамические свойства: частоты и собственные векторы колебаний решетки, интенсивность инфракрасного поглощения, интенсивность комбинационного рассеяния, упругие и пьезоэлектрические константы.

### 2.1.1. Колебания решетки

Расчеты решеточных колебаний состоят из определения и диагонализации динамической матрицы.

$$(A1.1) \quad D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} V_{ij}^{xx} \rightarrow \sum_j D_{ij} h_{in} = \lambda_n h_{in},$$

таким образом определенные собственные значения и собственные векторы дают возможность определить частоты фононов:

$$(A1.2) \quad \omega_n = \sqrt{\lambda_n}$$

и соответствующие атомные смещения:

$$(A1.3) \quad e_{in} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} h_{in} = \frac{dx_i}{dQ_n}$$

Последнее соотношение определяет нормальные координаты, используя которые можно записать выражение для потенциальной энергии в следующем виде:

$$(A1.4) \quad V(Q) = \frac{1}{2} \sum_n \lambda_n Q_n^2$$

### 2.1.2. Интенсивность инфракрасного поглощения

Интенсивность инфракрасного поглощения пропорциональна квадрату силы осциллятора:

$$(A2.1) \quad \xi_n = \frac{dP}{dQ_n},$$

который выражен через величины, определенные в формулах (A.7) и (A1.3) как

$$(A2.2) \quad \xi_n = \sum_i P_i e_{in}$$

Соответствующий вклад моды  $n$  в статическую диэлектрическую постоянную:

$$(A2.3) \quad \Delta \epsilon_n = \frac{4\pi}{\lambda_h v_c},$$

где  $v_c$  – объем элементарной ячейки.

Другие важные характеристики инфракрасного спектра – это продольные (LO) частоты, которые определены из поперечных частот (TO) (A1.2) и диэлектрических сил (A2.3) как корни диэлектрической функции:

$$(A2.4) \quad \varepsilon(\omega) = \varepsilon^\infty + \frac{4\pi}{v_c} \sum_n \frac{\xi_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2}$$

### 2.1.3. Интенсивность комбинационного рассеяния

Интенсивность комбинационного рассеяния пропорциональна квадрату производной

$$(A3.1) \quad \zeta_n = \frac{d\varepsilon^\infty}{dQ_n},$$

которая получена из величин определенных в формуле (A.8) и (A1.3) как

$$(A3.2) \quad \zeta_n = \sum_i \varepsilon_i^\infty e_{in}$$

### 2.1.5. Упругие константы

Выражение для упругих констант включает «внешний» член (A.6) и вклад внутренней релаксации вдоль нормальной координаты  $Q_n$  при однородном напряжении  $u_\Phi$ :

$$(A4.1) \quad Q_{n\mu} = \frac{dQ_n}{du_\mu} = -\frac{1}{\lambda_n} V_{n\mu},$$

где

$$(A4.2) \quad V_{n\mu} = \frac{d^2V}{dQ_n du_\mu} = \sum_i V_{i\mu}^{xu} e_{in},$$

тогда общее выражение для упругих констант можно записать следующим образом

$$(A4.3) \quad C_{\mu\nu} = \frac{1}{v_c} (V_{\mu\nu}^{uu} - \sum_n \lambda_n Q_{n\mu} Q_{n\nu})$$

### 2.1.6. Пьезоэлектрические константы

Выражение для пьезоэлектрических констант так же включает «внешний» член (A.7) и вклад атомной релаксации. Последний может быть легко найден через величины, определенные в выражениях (A2.2) и (A4.1). В целом пьезоэлектрические константы могут быть выражены как

$$(A5.1) \quad E_\mu = \frac{1}{v_c} (P_\mu - \sum_n \xi_n Q_{n\mu})$$

### 2.1.6. Симметричный анализ

Симметричный анализ колебательных состояний заключается в использовании координат симметрии – линейные комбинации атомных смещений – которые имеют особый характер преобразования относительно операций симметрии  $S_g$ ; каждая из них соответствует отдельному неприводимому представлению группы симметрии кристалла. Переход от атомных смещений к координатам симметрии выполняется с использованием характеров  $\chi_g^R$  неприводимых представлений группы симметрии кристалла следующим образом:

$$(A6.1) \quad s_i^R = \sum_g \chi_g^R S_g(x_i)$$

После ортогонализации всех возможных  $s_i^R$ , принадлежащих такому неприводимому представлению  $R$ , получаем базис представления. После преобразования по этому базису динамическая матрица приводится к квазидиагональной блочной форме, а каждый блок соответствует отдельному неприводимому представлению.

### 2.1.7. Дифференцирование частот

Определение производных частот по параметрам модельного потенциала служит для решения двух задач. Во-первых, оно помогает выяснить природу колебательных состояний, установить роль различных параметров потенциала в формировании фононного спектра. Во-вторых, значения производных от частот по параметрам модели позволяют более эффективно варьировать параметры для согласования вычисленных спектров и полученных экспериментально результатов. Рассмотрим произвольный параметр  $p$  потенциальной функции. Динамическая матрица (A1.1), ее собственные значения (A1.2) и собственные вектора (A1.3) зависят от  $p$ . Из выражений (A1.1–A1.3) можно вывести следующее соотношение между этими величинами:

$$(A7.1) \quad \sum_{ij} e_{in}(p) V_{ij}(p) e_{jn}(p)$$

Для того чтобы вычислить первые производные по  $p$  собственных значений  $\lambda_n$ , можно первоначально пренебречь зависимостью собственных векторов от  $p$ . В результате получаем следующее выражение:

$$(A7.2) \quad \frac{d\lambda_n}{dp} = \sum_{ij} e_{in} \frac{dV_{ij}}{dp} e_{jn}$$

Таким образом, в выражении (A7.2) принята в расчет только неявная зависимость от  $p$  принятой потенциальной функции.

### 2.1.8. Дифференцирование упругих констант

Дифференцирование упругих констант по параметрам модельного потенциала является достаточно трудоемкой задачей в силу сложности выра-

жения (A3.4). Нет упрощенного выражения, аналогичного (A7.2), которое было бы в данном случае обосновано. Однако можно предложить довольно точное приближение. Обычно модельная потенциальная функция выражена в терминах изменения внутренних координат  $q_n$ , межатомных расстояний или валентных углов. Тогда выражение для упругих констант можно записать следующим образом:

$$(A8.1) \quad C_{\mu\nu} = \frac{1}{v_c} \left( \sum_{m<n} \frac{dq_m}{du_\mu} V_{mn}^{qq} \frac{dq_n}{du_\mu} + \sum_n V_n^q \frac{d^2 q_n}{du_\mu du_\nu} \right),$$

где производные

$$(A8.2) \quad V_{mn}^{qq} = \frac{d^2 V}{dq_m dq_n}, \quad V_n^q = \frac{dV}{dq_n}$$

могут быть точно выражены в рамках особенной модели потенциала. Это также подразумевает, что зависимость  $q_n$  от  $u_\mu$  включает вклад атомной релаксации, описанной в выражении (A4.1):

$$(A8.3) \quad \frac{dq_n}{du_\mu} = \frac{\partial q_n}{\partial u_\mu} + \sum \frac{\partial q_n}{\partial x_i} X_{i\mu},$$

где

$$(A8.4) \quad X_{i\mu} = \sum_n e_{in} Q_{n\mu}$$

Численные расчеты показывают, что второй член в выражении (A8.1) оказывает незначительное влияние по сравнению с первым. Таким образом, хорошим приближением для производной упругих констант по параметру  $p$  является следующее:

$$(A8.5) \quad \frac{dC_{\mu\nu}}{dp} \approx \frac{1}{v_c} \left( \sum_{m<n} \frac{dq_m}{du_\mu} \frac{dV_{mn}^{qq}}{dp} \frac{dq_n}{du_\mu} \right)$$

## 2.2. Фононные состояния

### 2.2.1. Дисперсия фононов

Изучение фононной дисперсии заключается в анализе зависимости фононных частот от величины волнового вектора вдоль некоторых выбранных направлений в зоне Бриллюэна.

Рассматривая колебания решетки при конечном волновом векторе, необходимо учесть различия атомных смещений в разных элементарных ячейках кристалла. Соответственно, в координатах  $x_i$  индекс  $i$ , нумерующий подрешетку, должен быть замещен комбинацией  $(i, I_a, I_b, I_c)$ , где  $i$ , как и ранее, это

номер подрешетки, а трехмерный индекс  $\mathbf{I} = (I_a, I_b, I_c)$  обозначает номер ячейки решетки, то есть показывает количество трансляций вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно.

Волновой вектор  $\mathbf{k}$  динамической матрицы определен как

$$(B1.1) \quad D_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_{\mathbf{J}} V_{i\mathbf{I}, j\mathbf{J}}^{xx} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{x}_{j\mathbf{J}} - \mathbf{x}_{i\mathbf{I}})]$$

Диагонализация этой комплексной эрмитовой матрицы дает частоты фононов  $\omega_n(\mathbf{k})$  и собственные векторы  $\mathbf{e}_{in}(\mathbf{k})$ ; для которых справедливы соотношения, аналогичные (A1.1–A1.4).

Для изучения дисперсии фононов применима процедура симметричного анализа, аналогичная (A6.1). Однако в данном случае должна использоваться симметрия подгруппы, соответствующая выбранному волновому вектору (подгруппа волнового вектора). Эта подгруппа включает только те операции симметрии полной группы кристалла, которые сохраняют вектор  $\mathbf{k}$  инвариантным. Симметричный анализ фононной дисперсии является мощным инструментом для решения задачи пересечения фононных ветвей.

### 2.2.2. Сканирование зоны Бриллюэна

Сканирование зона Бриллюэна необходимо для получения информации о полном фононном спектре. Такое сканирование состоит в диагонализации матрицы по трехмерной сетке волновых векторов  $\mathbf{k} = [\mathbf{a}^*/n_1, \mathbf{b}^*/n_2, \mathbf{c}^*/n_3]$ , при  $n_1, n_2, n_3 = -N, \dots, N$ . В результате рассматриваются  $N_t = (2N + 1)^3$  точек зоны Бриллюэна. Объем вычислений заметно уменьшается, если принять во внимание выражения для симметрии в  $\mathbf{k}$ -пространстве.

### 2.2.3. Density-of-state (плотность состояний)

Функция плотности состояний определена суммированием по всем фононным состояниям:

$$(B3.1) \quad g(\omega) = \frac{1}{N_t} \sum_{n, \mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_n(\mathbf{k}))$$

### 2.2.4. Partial atomic density-of-state (частичная плотность состояния)

Частичная атомная плотность состояния показывает вклад различных атомов в DOS; они определены как:

$$(B5.1) \quad g(\omega) = \frac{1}{N_t} \sum_{n, \mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_n(\mathbf{k})) \frac{|e_{in}(\mathbf{k})|^2}{\sum_j |e_{in}(\mathbf{k})|^2}$$

### 2.2.5. Thermodynamic functions (термодинамические функции)

Термодинамические функции рассчитаны в гармоническом приближении. Свободная энергия:

$$(B6.1) \quad F^p(T) = \frac{k_\beta T}{N_t} \sum_{n,\mathbf{k}} \ln(2 \sinh(\beta_{n\mathbf{k}}))$$

Энтропия:

$$(B6.2) \quad S(T) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,\mathbf{k}} \beta_{n\mathbf{k}} [\coth(\beta_{n\mathbf{k}}) - \ln(2 \sinh(\beta_{n\mathbf{k}}))]$$

Теплоемкость:

$$(B6.3) \quad C(T) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,\mathbf{k}} \left[ \frac{\beta_{n\mathbf{k}}}{2 \sinh(\beta_{n\mathbf{k}})} \right],$$

где

$$\beta_{n\mathbf{k}} = \frac{h\omega_n(\mathbf{k})}{2k_\beta T}$$

Величины (B6.1–B6.3) нормированы на объем решетки; экспериментальные данные обычно выражаются в cal/K·mol. Для сравнения с экспериментальными данными величины (B6.1–B6.3) следует поделить на число атомов в элементарной ячейке и умножить на  $R = 1.988$  cal/K·mol.

Также следует отметить, что экспериментальные измерения теплоемкости обычно дают величину  $C_p$ , которая может отличаться от величины  $C_V$  при высокой температуре. Таким образом необходимо выполнить следующую корректировку:  $C_p = C_V + B\beta^2 V_m T$ , где  $B$  – модуль упругости,  $\beta$  – коэффициент теплового расширения и  $V_m$  – молярный объем.

### 2.2.6. Atomic thermal parameters (ATP) (атомарные тепловые параметры)

Атомарные тепловые параметры или атомарные тепловые амплитуды определены следующим выражением:

$$(B7.1) \quad \alpha_{i,\alpha,\beta}(T) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{h}{2\omega_n(\mathbf{k})} \coth(\beta_{n\mathbf{k}}) e_{i\alpha}(\mathbf{k}) e_{i\beta}(\mathbf{k})$$

### 2.2.7. Pair distribution function (PDF) (функция парного распределения)

Функция парного распределения – распределение вероятности меж-атомных расстояний. В квазигармоническом приближении оно определено следующим выражением:

$$(B8.1) \quad f(R, T) = \sum_n \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_n}} \exp\left(-\frac{(R - R_n)^2}{\sigma_n}\right),$$

где  $R_n$  – это расстояние между атомами  $i$  и  $j$ , зависящее от температуры, которая соотносится с равновесным межатомным расстоянием  $R_{n0}$  следующим выражением:  $R_n^2(T) = R_{n0}^2 + \sigma_n$ , и  $\sigma_n$  связано с дисперсией выражением:

$$\sigma_n = \langle u_i u_i \rangle + \langle u_j u_j \rangle - 2\langle u_i u_j \rangle$$

Корреляция изотропного смещения атомов определена выражением, аналогичным В7.1:

$$\langle u_i u_j \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{n, \mathbf{k}} \frac{h}{2\omega_n(\mathbf{k})} \coth(\beta_{n\mathbf{k}}) (e_{ix} e_{jx} + e_{iy} e_{jy} + e_{iz} e_{jz})$$

## 2.3. Оптимизация геометрии

### 2.3.1. Оптимизация геометрии решетки

Самосогласованное гармоническое приближение требует, чтобы все вторые производные энергии (A4–A6), которые определяют динамические свойства, должны быть взяты в состоянии статического равновесия конфигурации решетки. Это означает, что первые производные (A2–A3) должны быть равны нулю, что является условием статического равновесия структуры кристалла.

$$(C.1) \quad V_i^x = 0; \quad V_\mu^u = 0.$$

Как правило, существуют два способа работы со статическим состоянием равновесия; первый заключается в использовании экспериментальной геометрии и наложения условий (C1), устанавливая, таким образом, параметры модельного потенциала. Второй неэмпирический подход включает в себя решение уравнения (C1) в рамках принятой модели потенциала. В последнем случае согласие между вычисленными и экспериментальными параметрами геометрии структуры кристалла выступают в качестве важного критерия обоснованности модели.

Численное решение уравнения (C1) состоит в пошаговой вариации геометрических параметров (положений атомов, размеров и углов элементарной ячейки) уменьшая, таким образом, потенциальную энергию.

Метод наискорейшего спуска обеспечивает достаточно простой путь для решения данной задачи. Этот метод использован в данном пакете; его использование существенно упрощается тем, что имеется возможность рассчитывать вторые производные (А4–А6).

Два типа геометрических параметров – позиции атомов и параметры элементарной ячейки – имеют значительно отличающийся масштаб вариаций. Параметры элементарной ячейки могут быть легко оптимизированы с помощью следующего выражения:

$$(C.2) \quad \Delta u_{\mu} = -\sum_v (v_c C_{\mu\nu})^{-1} V_v^u$$

Используя это выражение, мы можем найти оптимальные параметры ячейки за несколько шагов. Оптимизация позиций атомов является более сложной задачей из-за большого числа степеней свободы и сильной связи между ними. В принципе, для решения этой задачи может быть использован тот же метод наискорейшего спуска:

$$(C.3) \quad \Delta x_i = -\sum_j V_{ij}^{-1} V_j^x$$

Последнее выражение описывает преобразование в пространстве  $3N$  декартовых смещений. Чтобы избежать нарушения симметрии при варьировании координат атомов из-за ограничений точности численных расчетов, целесообразно перевести это соотношение в пространство нормальных координат. Выражение (C.3) в пространстве нормальных координат упрощается:

$$(C.4) \quad \Delta Q_n = -\frac{1}{\lambda_n} V_n,$$

где

$$(C.5) \quad V_n = -\sum_i V_i^x e_{in}$$

– сила, сопряженная нормальной координате  $Q_n$ . Большим достоинством использования координат симметрии в данном случае является то, что в (C.4) учитываются только полносимметричные координаты симметрии (принадлежащие представлениям  $A_1$  или  $A_0$ ). Это обеспечивает сохранение симметрии решетки и уменьшает объем вычислений.

### 2.3.2. Изменение геометрии, индуцированное давлением

Статические условия равновесия (C.1) справедливы для кристалла при нулевой температуре и при отсутствии внешнего давления. Для того, чтобы смоделировать кристаллическую структуру при неравном нулю внешнем давлении  $P$ , эти условия следует преобразовать к виду:

$$\begin{aligned}
 & V_i^x = 0 \\
 \text{(C1.1)} \quad & V_{xx}^u = V_{yy}^u = V_{zz}^u = -p\nu_c \\
 & V_{yz}^u = V_{xz}^u = V_{xy}^u = 0
 \end{aligned}$$

Найти решения (С.1.1) можно используя ту же процедуру оптимизации геометрии. При этом в (С.3) должна быть произведена замена  $V_v^u$  на  $V_v^u + p\nu_c$ , где  $\nu = xx, yy, zz$ . Изложенные ранее методы вычисления фононных состояний, упругих и пьезоэлектрических свойств предоставляют возможность для изучения влияния внешнего давления на динамические свойства изучаемого кристалла.

### Глава 3. Феноменологические модельные методы расчета фононных спектров кристаллов

В основе феноменологических модельных методов расчета динамики решетки кристалла лежит представление о кристалле как о периодической системе материальных точек, связанных модельным потенциалом. Это представление позволяет использовать относительно несложные схемы расчета и при наличии корректно выбранной модели потенциала рассчитать структурные, динамические и термодинамические параметры кристалла.

#### 3.1. Модель внутриатомных потенциалов (IAP)

Наиболее простой и наглядной моделью расчета динамики решетки ионных и ионно-молекулярных структур является модель межатомных потенциалов. Данная модель основана на представлении потенциальной функции в виде суммы потенциалов парных взаимодействий структурных единиц, которые зависят только от расстояния между ними.

Ввод параметров модели начинается с ключевой строки IAP и заканчивается ключевой строкой end. Между ними записаны параметры парного взаимодействия. Они состоят из двух строк для каждого потенциала. Первая строка содержит: название первого атома, название второго атома, тип потенциальной функции. Во второй строке задаются четыре численных значения:  $R_{\min}$ ,  $R_{\max}$ ,  $a$ ,  $b$ . Здесь  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  – минимальный и максимальный радиусы взаимодействия (в ангстремах),  $a$  и  $b$  – два параметра потенциалов.

Например, запись:

```
Fe  0    EXP
0   5    3200    0.216
```

Соответствует потенциалу  $\varphi(r) = 3200 \exp(-r/0.216)$ , который действует между атомами Fe и O, на расстоянии  $0 \text{ \AA} < r < 5 \text{ \AA}$ .

В LADY доступны несколько стандартных аналитических выражений для энергии атом-атомного взаимодействия  $\varphi(r)$ . Все они включают в себя два эмпирических параметра  $a$  и  $b$ . Эти стандартные функции перечислены в табл. 2:

Таблица 2

Типы аналитических функций атом-атомных потенциалов

Описание	Тип	Выражение	$a$	$b$
Модель Борна – Кармана	BKM	$A = \varphi''; b = \varphi'/r$	$aJ/\text{Å}^2$	$aJ/\text{Å}^2$
Гармоническая функция	HAR	$\frac{1}{2}a(r-b)^2$	$aJ$	$\text{Å}$
Экспоненциальная функция	EXP	$a \exp(-\frac{r}{b})$	$aJ$	$\text{Å}$
Силовая функция	POW	$Ar^{-b}$	$aJ/\text{Å}^b$	–
Кулоновская функция	COU	$\frac{ab}{r}$	$e$	$E$

При использовании одного и того же потенциала для всех химически эквивалентных атомов в различных положениях в кристалле следует поставить звездочку (\*) на третьем месте в названии атома. Так, например, запись

```
Fe 0_* EXP
0 5 3200 0.216
```

эквивалентна записи:

```
Fe 0_1 EXP
0 5 3200 0.216
```

```
Fe 0_2 EXP
0 5 3200 0.216
```

### 3.2. Модель жесткого иона (RIM)

Значительная роль кулоновских взаимодействий в динамике ионных кристаллов представляется очевидной. Положительно и отрицательно заряженные ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулоновское притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Следовательно, ионная связь обусловлена в большей степени электростатическим взаимодействием ионов с противоположными знаками. Таким образом, кулоновское (электростатическое) взаимодействие вносит наибольший вклад в энергию связи ионных кристаллов. Наиболее популярной моделью описания ионных кристаллов является модель жестких ионов (rigid ion model, RIM).

Ввод RIM не требует никаких дополнительных данных. Атомные заряды берутся из файла **inp.ldy**. Для того, чтобы производить расчет с помощью модели жестких ионов, необходимо дописать RIM перед ключевым словом END:

```
POTENTIAL:
```

```

I AP
Sc F EXP
0.0 6.0 1640 0.199
F F EXP
0.0 6.0 178 0.281
end
RIM
END

```

### 3.3. Модель валентно-силового поля (VFF)

Одной из распространенных динамических моделей, развитой еще для описания молекулярных систем, является модель валентно-силового поля. В ней от смещений  $\mathbf{u}$  делается переход к новым переменным: длинам связей между атомами (ионами) и углами между связями – и вводится гармоническая зависимость потенциала от этих переменных; константы потенциала являются феноменологическими постоянными. Существенным достоинством этой модели, во многом определившей ее широкое распространение для молекулярных систем, является возможность учета зависимости потенциала не только от длин межатомных расстояний, но и от углов между ними.

Ввод VFF начинается с ключевой строки VFF и заканчивается ключевой строкой end. Между ними записано определение валентных координат и величины соответствующих силовых констант. Первая строка содержит названия двух (при записи валентной связи), или трех (при записи валентного угла) атомов. Во второй строке задаются положения второго и третьего атома (положение первого атома всегда [1, 0, 0, 0]). В третьей строке заданы четыре численных значения:

$$F_m = \frac{d^2V}{ds_n^2}, Z_n = \frac{dp_n}{ds_n}, E_n^1 = \frac{d\varepsilon_n^2}{ds_n}, E_n^2 = \frac{d\varepsilon_n^2}{ds_n}$$

для валентной связи и соответственно:

$$F_m = \frac{d^2V}{db_n^2}, H_n = \frac{d^2V}{ds_n^1 ds_n^2}, A_n^1 = \frac{d^2V}{ds_n ds_n^2}, A_n^2 = \frac{d^2V}{db_n ds_n^2}$$

для валентного угла.

Например, запись

```

Fe O_1
1 0 0 0
0.5, 0.1, 0.2, 0.3

```

соответствует валентной связи:

Fe (1 0 0 0) – O\_1 (1 0 0 0), и параметры  $F_{22}$ ,  $H_2$ ,  $A_2^1$ ,  $A_2^2$ . Тогда как запись:

```
O_1 Fe P
1 0 0 0 3 0 0 0
0.5, 0.1, 0.2, 0.3
```

Соответствует валентному углу Fe(1 0 0 0) – O\_1(1 0 0 0) – P(3 0 0 0) и силовым константам  $F_{22}$ ,  $H_2$ ,  $A_2^1$ ,  $A_2^2$ .

### 3.4. Модель поляризуемого иона (PIM). Оболочечная модель (SM)

Попытки анализа кулоновских взаимодействий ионов с плохо локализованными оболочками показали необходимость учета их подвижности. Первым этапом на этом пути стала модель поляризуемых ионов (polarizable ion model, PIM). В рамках этой модели парный потенциал дальнего взаимодействия включает, кроме взаимодействия зарядов, также взаимодействия дипольных моментов на атомах, которые индуцированы на них за счет их поляризуемостей.

Более широко распространенной моделью по сравнению с моделью PIM является оболочечная модель (shell model, SM). Здесь ион разбивается на две подсистемы: жесткий остов с зарядом  $X$  и деформируемую оболочку (shell) с зарядом  $Y$ , центр которой смещен относительно иона на вектор  $s$ . Оболочка и остов связаны упругой силой с коэффициентом  $k$ .

Ввод PIM и SM начинается с ключевой строки PIM или SM и заканчивается ключевой строкой end. Между ними записано определение параметров поляризуемости атомов. Запись состоит из двух строк для каждого поляризованного атома.

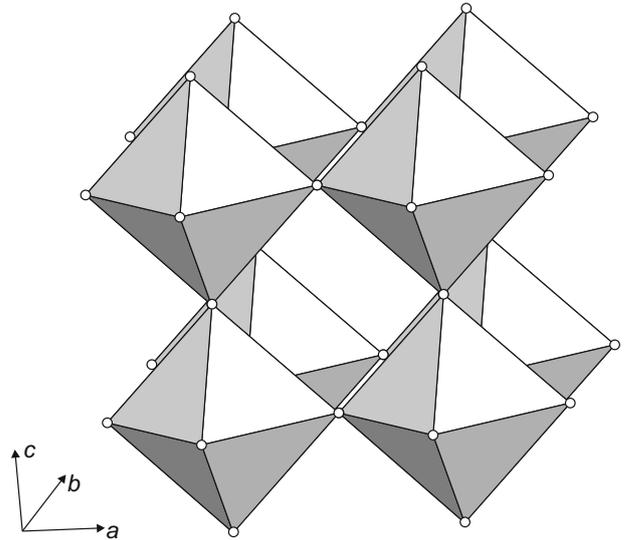
Первая строка включает название атома. Во второй строке заданы: заряд оболочки и компоненты тензора поляризации атома,  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ . Значения заряда оболочки в PIM модели не используется, так что оно может быть установлено произвольно. Пример входных данных SM:

```
SHM
O_1
-2.7, 1.2, 1.2, 1.2
O_2
-2.7, 1., 1., 1.
end
```

## Глава 4. Расчет спектров комбинационного рассеяния на примере кристалла $\text{ScF}_3$

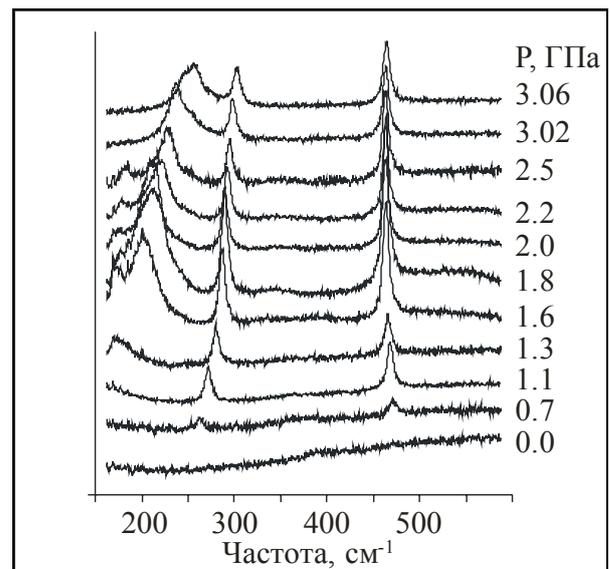
Рассмотрим расчет спектров комбинационного рассеяния для кристалла  $\text{ScF}_3$  под действием гидростатического давления. Структура кристалла при нормальных условиях показана на рис. 4.1.

Рис. 4.1.  
Структура кубической фазы  
кристалла  $\text{ScF}_3$ .



На рис. 4.2. приведена трансформация экспериментального спектра комбинационного рассеяния этого кристалла при повышении гидростатического давления.

Рис. 4.2. Трансформация спектра  
комбинационного рассеяния  
кристалла  $\text{ScF}_3$   
при повышении давления.



В программе LADY был выполнен анализ различных моделей потенциала; оказалось, что достаточно простая и распространенная модель «жестких ионов»

является состоятельной при описании данного кристалла. Потенциальная функция представлена как сумма кулоновского потенциала и потенциала ближнего взаимодействия ионов (IAP). В качестве потенциала ближнего взаимодействия использовался потенциал Борна – Майера (EXP).

Входной файл **inp.lfy** для кристалла ScF<sub>3</sub> выглядит следующим образом:

```
ScF3
STRUCTURE:
P m -3 m
4. 012130          4. 012130          4. 012130
90, 90, 90
Sc
0. 5, 0. 5, 0. 5, 2. 1
F
0. 5, 0. 5, 0. 0, -0. 7
end
POTENTIAL:
IAP
Sc F EXP
0. 0 3. 0 1640 0. 199
F F EXP
0. 0 3. 0 178 0. 281
end
RIM
END
```

Результаты расчета параметров решетки, модуля всестороннего сжатия и упругих постоянных приводятся в табл. 3.

**Таблица 3.**

Результаты расчетов основных физических параметров кубической фазы ScF<sub>3</sub>

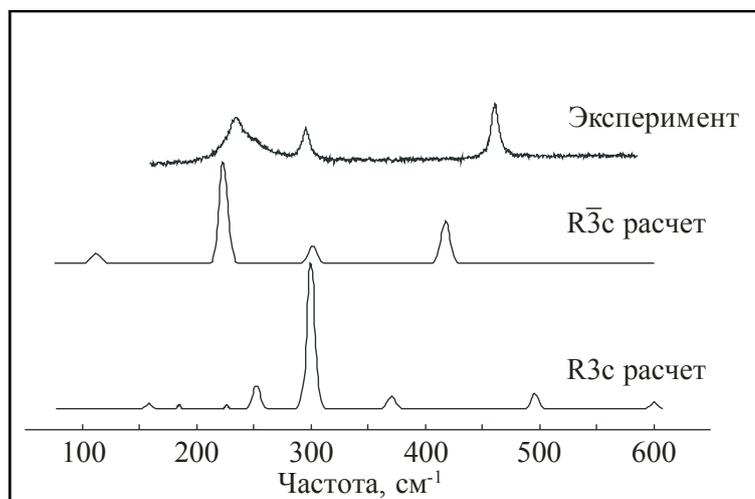
$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа	$B$ , ГПа	$a_0$ , Å, расчет	$a_0$ , Å, эксп.
173.2	18.693	18.69	70.19	4.012	4.01

Вычисленный спектр колебаний решетки ScF<sub>3</sub> в кубической при нормальном давлении не содержит мнимых частот, что объясняет стабильность структуры при нормальных условиях, однако в нем имеется слабо дисперсионная низколежащая ветвь (между точками R и M зоны Бриллюэна) с низким значением частоты. Собственный вектор данной моды соответствует повороту октаэдров ScF<sub>6</sub> вокруг оси третьего порядка (пространственной диагонали куба) кубической фазы. Повышение давления приводит к понижению частоты этой моды и, в дальнейшем, к возникновению неустойчивости решетки относительно этих поворотов.

Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что при всех давлениях, используемых в эксперименте, вероятными фазами высокого давления являются ромбоэдрические фазы с пространственными группами  $R\bar{3}c$  или  $R3c$ .

Для сравнения были произведены расчеты спектров комбинационного рассеяния для фазы высокого давления. На рис. 3 приведено сравнение экспериментального спектра с расчетными для фаз  $R3c$  и  $R\bar{3}c$ .

Рис. 4.3. Сравнение расчетных спектров комбинационного рассеяния для фаз  $R3c$  и  $R\bar{3}c$  с экспериментальным спектром.



Как видно из рис. 4.3, число и положение спектральных линий в последнем случае даже качественно не согласуется с экспериментом.

Произведем расчет спектров комбинационного рассеяния фазы высокого давления кристалла  $ScF_3$ . Частоты колебаний, активных в спектре комбинационного рассеяния ромбоэдрической фазы  $ScF_3$  показаны в табл. 4.

Таблица 4

Частоты колебаний, активных в спектре комбинационного рассеяния ромбоэдрической фазы  $ScF_3$  ( $cm^{-1}$ )  
(в скобках указаны экспериментальные значения частот колебаний)

Давление $P$ , ГПа	Симметрия колебаний			
	$A_{1g}$	$E_g$	$E_g$	$E_g$
1.38	182.9 (170)	124.9	301.3 (289)	410.0 (460)
2.1	185.0 (230)	124.0 (100)	303.1 (290)	418.6 (456)
2.62	225.2 (240)	145.1	306.9 (300)	411.3 (455)
3.25	237.9 (260)	149.4	309.5 (305)	414.4 (450)

## Приложение 1.

### Основные единицы, используемые в программе LADY

Длина	Å
Энергия	аДж (1 аДж = $10^{-18}$ Дж = 1 mdyn Å)
Масса	а.е.м. (1 а.е.м. = $1.660056 \cdot 10^{-27}$ кг)
Заряд	е (1 е = $1.60211 \cdot 10^{-19}$ С; $1 \text{ e}^2/\text{Å} = 2.306$ аДж)
Частота	см <sup>-1</sup> (1 см <sup>-1</sup> = 1 аДж/Å/а.е.м. = $1.6973 \cdot 10^6$ см <sup>-2</sup> )
Давление	ГПа (1 ГПа = $10^{-3}$ аДж/Å <sup>3</sup> = 10 Кбар = 0.01 Мбар)
Упругие константы	ГПа (1 ГПа = $10^{-3}$ аДж/Å <sup>3</sup> = 10 Кбар = 0.01 Мбар)
Модуль упругости	ГПа (1 ГПа = $10^{-3}$ аДж/Å <sup>3</sup> = 10 Кбар = 0.01 Мбар)

## Приложение 2. Ключевые слова

### **Space symmetry group** (пространственная группа симметрии)

В программе LADY пространственные группы симметрии заданы в соответствии с обозначениями, используемыми в базах кристаллических структур.

### **Name of group** (название группы)

Все пространственные группы симметрии отображены в режиме Build New Structure (Построение новой структуры)

### **Elementary unit cell** (элементарная ячейка)

Определена при помощи трех величин  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (Å) и тремя углами  $\alpha = \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}$ ,  $\beta = \mathbf{a} \wedge \mathbf{c}$  и  $\gamma = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$  (в градусах). Величины задаваемых параметров должны соответствовать выбранной симметрии кристаллов.

### **Names of atoms** (названия атомов)

Названия атомов задаются в виде слова из трех букв. Первые две буквы должны соответствовать стандартному химическому символу, например Ca, Cl. Если химический символ состоит только из одной буквы, то должен быть добавлен символ подчеркивания, например F\_, S\_. Третий символ – это метка положения, например Ca1, F\_a. Если атомами занято только одно положение, метка положения (определенная как символ подчеркивания) может быть пропущена. Например, допустимы следующие названия: Mg1, F\_2, Mg, F и так далее.

### **Atomic positions** (атомные позиции)

Атомные позиции определены тремя числами, которые являются частными атомными координатами в пространстве векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  элементарной ячейки.

### **Atomic coordinates** (атомные координаты)

Программа применяет преобразование пространственной группы симметрии для того, чтобы сгенерировать все симметричные эквиваленты заданных положений. Таким образом, вырождение состояний определено и все атомные координаты (они определены в декартовой системе координат) записаны в файл **cry.ldy**. Полное описание положения атома (адрес) в бесконечном правильном кристалле состоит из:

- названия атома;

- номера данного атома среди других, симметрично эквивалентных ему, в данной ячейке;
- трехмерного номера ячейки.

Например, адрес O\_2 [5, 2, 0, -1] соответствует пятому атому O\_2 в ячейке (2, 0, -1).

### **Interatomic distances** (межатомные расстояния)

Межатомные состояния записаны в файл **cry.ldy**. Список включает все расстояния короче 6 Å. Предполагается, что первый атом пары расположен в точке (0, 0, 0) элементарной ячейки. Показаны адрес второго атома для представленной пары и число симметрично эквивалентных атомов на данном расстоянии. Так, например, запись:

```
Ca F_2
1.8772  8 2 4 0 -1 0
```

Означает, что расстояние между атомами Ca [2, 0, 0, 0] и F\_2[4, 0, -1, 0] равно 1,8772 Å и существует 8 эквивалентных пар с такой симметрией.

### **Atomic parameters** (атомные параметры)

Различные атомные параметры используются некоторыми модулями LADY. Это атомный заряд, атомная масса, атомный радиус. Величины стандартных атомных параметров берутся из базы данных **lady.dat** и собираются в **tab.ldy** файл. Нажав на соответствующую иконку содержимое файла **tab.ldy** можно просмотреть и, при необходимости, отредактировать.

### Приложение 3. Ограничения пакета

В текущей версии имеются следующие ограничения:

Атомов в элементарной ячейке – не более 100 шт, если опция RGM не используется.

Атомов в элементарной ячейке – не более 300 шт, если опция RGM используется\*.

Жестких молекул – не более 50\*.

IAP – 100.

VFF – 100.

Валентных связей – 1000.

Валентных углов – 1000.

Точек при расчете плотности состояний, атомных тепловых параметров и термодинамического потенциала – 1000.

\*Ограничение связано с числом степеней свободы, которое определяет размер динамической матрицы. Каждый свободный атом имеет 3 степени свободы, тогда как жесткая молекула имеет 6 степеней свободы.

Таким образом, точный предел определен как  $3N_i + 6N_m < 300$ , где  $N_i$  – число свободных атомов и  $N_m$  – число жестких молекул.

## Приложение 4. Физические константы

Quantity (постоянная)	Symbol (символ)	Value (with s.d. uncertainty) (значение, с погрешностью)
speed of light in vacuum	$c$	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ (exact)
permeability of a vacuum	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
permittivity of a vacuum, $1/\mu_0 c^2$	$\epsilon_0$	$8.854187817 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
elementary charge (of proton)	$E$	$1.60217733(49) \times 10^{-19} \text{ C}$
gravitational constant	$G$	$6.67259(85) \times 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$
unified atomic mass constant	$m_u$	$1.6605402(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
rest mass of electron	$m_e$	$9.1093897(54) \times 10^{-31} \text{ kg}$
rest mass of proton	$m_p$	$1.6726231(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
rest mass of neutron	$m_n$	$1.6749286(10) \times 10^{-27} \text{ kg}$
energy equivalence of rest mass:		
– of electron, $m_e c^2/(e/C)$		0.51099906(15) MeV
– of proton, $m_p c^2/(e/C)$		938.27231(28) MeV
– of neutron, $m_n c^2/(e/C)$		939.56563(28) MeV
Planck constant	$h$	$6.6260755(40) \times 10^{-34} \text{ J.s}$
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.05457266(63) \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Rydberg constant, $\mu_0^2 m_e e^4 c^3 / 8h^3$	$R_\infty$	$1.0973731534(13) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
fine structure constant, $\mu_0 e^2 c / 2h$ $(\mu_0 e^2 c / 2h)^{-1}$	$\alpha$ $\alpha^{-1}$	$7.29735308(33) \times 10^{-3}$ 137.0359895(61)
Hartree energy, $2R_\infty \hbar c$	$E_h$	$4.3597482(26) \times 10^{-18} \text{ J}$
Bohr radius, $\hbar^2 (\pi \mu_0 c^2 m_e e^2)^{-1}$	$a_0$	$5.29177249(24) \times 10^{-11} \text{ m}$
electron radius, $\mu_0 e^2 / (4\pi m_e)$	$r_e$	$2.81794092(38) \times 10^{-15} \text{ m}$
Compton wavelength:		
– of electron, $h/m_e c$	$\lambda_C$	$2.42631058(22) \times 10^{-12} \text{ m}$
– of proton, $h/m_p c$	$\lambda_{C,p}$	$1.32141002(12) \times 10^{-15} \text{ m}$
– of neutron, $h/m_n c$	$\lambda_{C,n}$	$1.31959110(12) \times 10^{-15} \text{ m}$
Avogadro constant	$L, N_A$	$6.0221367(36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Faraday constant	$F$	$9.6485309(29) \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
molar gas constant	$R$	$8.314510(70) \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Boltzmann constant, $R/L$	$k$	$1.380658(12) \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Stefan–Boltzmann constant	$\sigma$	$5.67051(19) \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$
Bohr magneton, $eh/2m_e$	$\mu_B$	$9.2740154(31) \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
nuclear magneton, $eh/2m_p$	$\mu_N$	$5.0507866(17) \times 10^{-27} \text{ J.T}^{-1}$
gyromagnetic ratio of proton	$\gamma_p$	$2.67522128(81) \times 10^8 \text{ s}^{-1}.\text{T}^{-1}$
magnetic flux quantum, $h/2e$	$\Phi_0$	$2.06783461(61) \times 10^{-15} \text{ V.s}$
magnetic moment of $E$	$\mu_e$	$9.2847701(31) \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
magneton magnetic moment of $P$	$\mu_p$	$1.41060761(47) \times 10^{-26} \text{ J.T}^{-1}$

## **Благодарности**

Авторы выражают глубокую признательность автору пакета LADY М. Б. Смирнову за консультации и помощь в работе.

## Список литературы

1. Smirnov M.B. Kazimirov V.Yu. Lady. Software for lattice dynamics simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2001.
2. Александров К.С., Воронов В.Н., Втюрин А.Н., Крылов А.С., Молокеев М.С., Орешонков А.С., Горяйнов С.В., Лихачева А.Ю., Анчаров А.И.. Структура и динамика решетки фазы высокого давления в кристалле ScF3. ФТТ, т. 53, вып. 3., (2011), 527-531.
3. Борн М., Кунь Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. – ИЛ, 1958. – 488 с.
4. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. «Наука», М., 1978.
5. Смирнов М. Б. Численное моделирование механических и диэлектрических свойств кристаллов // Динамическая теория и физические свойства кристаллов / Ред. Лазарев А. Н. – С.-Петербург: Наука, 1992. – С. 41–59.

Научное издание

Ковалжи Вячеслав Андреевич

Крылова Светлана Николаевна

Орешонков Александр Сергеевич

**РАСЧЕТ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ  
В ПРОГРАММЕ LADY**

Методическое пособие

Отв. за выпуск А. Н. Втюрин

---

Сдано в набор 14.10.11. Подписано в печать 17.10.11.

Формат 60×90/16. Гарнитура Times New Roman.

Объем 2.3 усл. печ. л. Заказ № 47. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии Института физики СО РАН.  
660036, Красноярск, Академгородок