



УДК 539.2

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.04.055>

Д. А. Закарян, В. В. Картузов, А. В. Хачатрян

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

*E-mail:* zakarian.d.a@gmail.com

## Модель квазигармонического приближения в теории псевдопотенциалов

*(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)*

*Предложена модель, с помощью которой в рамках гармонического приближения учтены негармонические эффекты, связанные с тепловым колебанием решетки. Определена зависимость параметров кристаллической решетки от температуры через энергию электрон-ионной системы, которая вычислена во втором порядке теории возмущений.*

**Ключевые слова:** энергия электрон-ионной системы, энергия тепловых колебаний, параметр кристаллической решетки.

Вычисление энергии электрон-ионной системы во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу означает использование гармонического приближения. Но применение такого приближения в динамике решетки недостаточно для вычисления некоторых физических характеристик, которые связаны с изменением объема кристаллической решетки при повышении температуры. В то же время известно, что вычисления колебательной части соответствующих термодинамических функций с учетом ангармонизма оказываются достаточно сложными [1]. Эту проблему можно обойти, если сделать упрощающие предположения о зависимости частот колебаний от температуры и объема, т. е. использовать стандартное квазигармоническое приближение, когда учитывается зависимость параметра решетки  $a$  от температуры  $T$ . Отметим, что модель, предложенная в [1], применима только для тех кристаллов, у которых с достаточной точностью известны экспериментальные значения силовых постоянных. В статистическом квазигармоническом приближении для определения зависимости частот колебаний решетки от объема элементарной ячейки используют два подхода [2–7]:

© Д. А. Закарян, В. В. Картузов, А. В. Хачатрян, 2016

- 1) критерии минимизации свободной энергии;
- 2) формализм Грюнайзена, основная идея которого состоит в определении распределения частот в спектре колебаний. Для этого часто используют теорию Дебая.

В опубликованных работах рассматриваются кристаллы с простыми структурами [2–5] и используются полуэмпирические методы, т. е. задается вид функциональной зависимости той или иной величины, характеризующий систему от температуры и объема, а затем с помощью экспериментальных данных определяются числовые значения параметров в этих зависимостях [6, 7].

В настоящей работе в отличие от указанных подходов представлена модель, которая позволяет в рамках гармонического приближения выявить температурную зависимость объема элементарной ячейки [8] без подгоночных параметров, определяемых с помощью экспериментальных данных.

**Энергия и частота тепловых колебаний.** Полную энергию электрон-ионной системы кристаллического материала можно представить как сумму энергий электрон-ионной системы при  $T = 0$  и энергию тепловых колебаний ионов при  $T \neq 0$ .

При вычислении энергии электрон-ионной системы кристаллов при нулевых температурах используем метод псевдопотенциалов, а энергию тепловых колебаний можно учитывать одним из приближенных методов — Дебая или Эйнштейна.

Модель Дебая лучше работает в области низких температур, а модель Эйнштейна хорошо описывает теплоемкость кристаллов при комнатных и более высоких температурах [6]. Для задач, касающихся проблемы сверхпроводимости, пригоден только метод Дебая. При вычислении коэффициента термического расширения или при исследовании температурной зависимости механических характеристик кристаллов более удобно использовать модель Эйнштейна, особенно если речь идет о системах со сложной структурой.

Согласно модели Эйнштейна [9] атомы в кристаллической решетке колеблются с одинаковой частотой, значение которой пропорционально жесткости материала. Среднее значение энергии колебания решетки определяется равенством [9]

$$U_T = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{\exp(\hbar\omega_q/kT) - 1}, \quad (1)$$

$\omega_q$  — частота колебаний (согласно модели Эйнштейна  $\omega_q = \bar{\omega}$  для всех  $q$ ).

Для оценки тепловой части энергии необходимо вычислить частоту колебаний атомов при данной температуре кристалла.

Оценим изменение энергии электрон-ионной системы, основываясь на расчетах колебаний кристаллической решетки. Расчет колебаний решетки производят с помощью метода Борна–Опенгеймера. При колебании решетки положения ионов меняются со временем, хотя и очень медленно по сравнению с движением электронов. Поэтому можно считать, что электронные состояния в любой момент времени совпадают с состояниями, которые реализовались бы при фиксированных положениях ионов. Иными словами, полагается, что электроны адиабатически следуют за движением ионов.

Если обозначить отклонение  $m$ -го атома из положения равновесия через  $Y^m$ , а  $\alpha$ -компоненту смещения этого атома как  $Y_\alpha^m$  (где  $\alpha = x, y, z$  в декартовых координатах), потенциальную энергию атома можно разложить в ряд Тейлора по степеням этих отклонений

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{m\alpha} \Phi_\alpha^m Y_\alpha^m + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha^1} \Phi_{\alpha\alpha^1}^{m m^1} Y_\alpha^m Y_{\alpha^1}^{m^1} + O(Y^3). \quad (2)$$

Предполагаем, что смещения малы и члены третьего и более высоких порядков по  $Y_\alpha^m$  не учитываются. Коэффициенты разложения являются производными:

$$\Phi_\alpha^m = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial Y_\alpha^m} \right)_{Y_\alpha^m=0}; \quad \Phi_{\alpha\alpha'}^{mm'} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Y_\alpha^m \partial Y_{\alpha'}^{m'}} \right)_{Y_\alpha^m=Y_{\alpha'}^{m'}=0}. \quad (3)$$

Здесь  $\Phi_0$  — потенциальная энергия кристалла, когда все атомы находятся в положениях равновесия. Поскольку потенциальная энергия зависит от смещения в двух разных точках кристалла, сумма содержит много перекрестных членов, связывающих эти точки. Чтобы избавиться от перекрестных членов, смещения атомов из положения равновесия выражаются через обобщенные или нормальные координаты и тогда решением задачи являются бегущие волны.

Энергию электрон-ионной системы во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу можно записать в виде [10]

$$U = U_0(\Omega) + \sum_q (S(q))^2 U_S(q, \Omega), \quad (4)$$

где  $U_0$  — зависит от объема элементарной ячейки. В энергию  $U_0$  включены кинетическая, обменно-корреляционная энергия и энергия свободного электронного газа, а также поправки к энергии в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу. Второе слагаемое  $U_S$  (поправки второго порядка) представляет энергию зонной структуры и электростатическую энергию и зависит от объема и волнового вектора  $q$ ,  $S(q)$  — структурный фактор, который имеет следующий вид:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i\vec{q}\vec{r}_j) \quad (5)$$

( $N$ ,  $r_j$  — число и координаты ионов). Такая запись показывает, что зависимость энергии от координат перенесена в структурный фактор.

При расчете энергии колебаний решетки удобно отсчитывать смещения ионов от их равновесных позиций в неискаженной решетке. Положение  $m$ -го иона в  $j$ -ячейке характеризуется величиной  $r_j + \rho_m$ , где  $r_j$  — расстояние  $j$ -ячейки от начала координат,  $\rho_m$  — расположение  $m$ -го иона в ячейке. Смещение каждого иона из положения равновесия обозначим через  $\delta\vec{r}_j^{(m)}$  и определим смещения ионов через их обобщенные координаты. Смещение отдельного иона можно представить в виде

$$\vec{r}_i + \vec{\rho}_m + \delta\vec{r}_i^{(m)}; \quad \delta\vec{r}_i^{(m)} = \sum_Q [a_Q^{(m)} e^{i\vec{Q}(\vec{r}_i + \vec{\rho}_m)} + a_Q^{(m)*} e^{-i\vec{Q}(\vec{r}_i + \vec{\rho}_m)}]. \quad (6)$$

Поскольку в колеблющейся решетке смещения являются функциями времени, величины  $a_Q^{(m)}$  также зависят от времени.

Если считать смещения ионов из равновесных положений малыми по сравнению с межатомными расстояниями, возможно следующее разложение структурного фактора в ряд Фурье:

$$\begin{aligned} S(q) &= \frac{1}{N} \sum_{i,m} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i + \vec{\rho}_m + \delta\vec{r}_i^{(m)})} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,m} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i + \vec{\rho}_m)} \left[ 1 - i\vec{q}\delta\vec{r}_i^{(m)} - \frac{1}{2}(\vec{q}\delta\vec{r}_i^{(m)})^2 + \frac{i}{3!}(\vec{q}\delta\vec{r}_i^{(m)})^3 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Сумма членов данного ряда нулевого порядка по  $\delta\vec{r}_j^{(m)}$  это структурный фактор для идеальной решетки, в этом случае (4) представляет энергию  $\Phi_0$ . Сумма членов первого и второго порядка по  $\delta\vec{r}_j^{(m)}$  характеризует электрон-фононное взаимодействие. Для расчета колебательного спектра можно ограничиться разложением до второго порядка по  $\delta\vec{r}_j^{(m)}$ . Члены третьего и четвертого порядков малости описывают ангармоничность и фонон-фононное рассеяние.

При подстановке (6) в (7) каждому волновому вектору  $\mathbf{q}_0$ , характеризующему узел обратной решетки, соответствует структурный фактор первого порядка в точках  $\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{Q}$ :

$$S^{(1)}(\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{Q}) = \frac{1}{n} \sum (-\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{Q}) \left\{ \begin{array}{c} a_Q^{(m)} \\ a_Q^{(m)*} \end{array} \right\} \exp(-i\mathbf{q}\rho_m). \quad (8)$$

Учет колебаний решетки приводит к появлению двух сателлитов вблизи каждого вектора обратной решетки. Так как энергия зависит от произведения  $S^*(q)S(q)$ , она оказывается квадратной по амплитудам  $a_Q^{(m)}$ . Полную энергию, связанную с искажениями решетки, можно представить в виде

$$\delta U = \sum_{\mathbf{q}_0} \sum_{\mathbf{Q}} [((\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q})a_Q)^2 U(\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q}) + ((\mathbf{q}_0 - \mathbf{Q})a_Q)^2 U(\mathbf{q}_0 - \mathbf{Q}) - 2((\mathbf{q}_0 a_Q)^2 U(\mathbf{q}_0)], \quad (9)$$

где  $U(\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{Q})$  — энергия неискаженной структуры при  $q = \mathbf{q}_0 \pm \mathbf{Q}$ . В итоге получим

$$\delta U = \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} U_{ij} a_i^* a_j. \quad (10)$$

Следует вычислить  $U_{ij}$  как функцию от  $\mathbf{Q}$ , если рассматривать только поперечные или продольные волны,  $U_{ij}$  отлична от нуля только при  $i = j$ . Соотношение (10) представляет потенциальную энергию искаженной решетки.

Кинетическая энергия, возникающая за счет искажения решетки, связана с движением ионов. Кинетическую энергию  $m$ -го иона в  $i$ -ячейке можно представить в виде

$$\frac{M}{2} (\delta\ddot{r}_{(m)})^2, \quad (11)$$

где  $M$  — масса ионов,  $\delta r_{(m)}$  — смещение  $m$ -го иона.

Лагранжиан системы равен разности кинетической и потенциальной энергий. Уравнение Лагранжа относительно смещений имеет вид

$$\frac{M}{n} \ddot{a}_i + \sum_f U_{if} a_f = 0. \quad (12)$$

Если искать решение (12) в виде

$$a_i(t) = A_i e^{-i\omega t}, \quad (13)$$

то уравнение (12) переходит в уравнение

$$-\frac{M}{n} \omega^2 A_i + \sum_f U_{if} A_f = 0 \quad (14)$$

( $n$  — число ионов в ячейке).

Если рассматривать волны, распространяющиеся только вдоль направления симметрии, то можно разделить колебания на чисто продольные и чисто поперечные и из уравнения (13) получаем

$$\frac{M}{n} \bar{\omega}^2 = \sum_i U_{ii}. \quad (15)$$

В таком случае для частоты колебания из уравнения (15) имеем

$$\bar{\omega} = \sqrt{\frac{2\alpha^*}{M}}. \quad (16)$$

Здесь  $\alpha^*$  — силовая постоянная, которая в модели Эйнштейна определяется через вторую производную энергии межатомного взаимодействия по пространственной переменной

$$\alpha^* = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right). \quad (17)$$

Все полученные физические характеристики (энергия, объем, силовые постоянные, частота колебаний) определены при  $T_0 = 0$ . В дальнейшем необходимо вычислить энергию электрон-ионной системы и объема элементарной ячейки при равновесном состоянии кристалла при  $T \neq 0$ . Но значение силовых постоянных для определения частоты колебаний и, соответственно, энергии тепловых колебаний существует только для  $T_0 = 0$ . Поэтому будем использовать приближенный подход, суть которого состоит в следующем: для вычисления энергии тепловых колебаний при  $T = T_1$  (предполагается, что значение  $T_1$  достаточно близко к  $T_0$ ) используем те значения частот колебаний, которые были получены при  $T_0 < T_1$ , что даст возможность приближенно вычислить энергию тепловых колебаний при  $T_1$ .

**Зависимость объема элементарной ячейки от температуры.** Добавленный член (энергия тепловых колебаний) в (4) увеличивает полную энергию кристалла, но не изменяет значения объема элементарной ячейки в равновесном состоянии. Для выявления зависимости объема элементарной ячейки от температуры в рамках гармонического приближения предлагается модель, суть которой состоит в следующем:

1. На модельном образце (кристалла) представлена зависимость энергии электрон-ионной системы от объема (или параметров решетки) (рис. 1). Для простоты предполагаем, что элементарная ячейка состоит из одного атома (или молекулы). На линии 1 описывающая зависимость энергии от объема при  $T_0 = 0$  в равновесном состоянии материала соответствует точке “O” с объемом  $\Omega = \Omega_0$  и с энергией  $U_0(\Omega_0, T_0)$ .

2. Переход к состоянию кристалла с температурой  $T_1$ . На рис. 1 это отображает линия 2, которая описывает состояние кристалла с энергией  $U = U(\Omega_0, T_0) + U_T$ , система имеет минимум в точке  $O_1$  с объемом  $\Omega = \Omega_0$ , но с энергией  $U_1 = U_0(\Omega_0, T_0) + U_T$ . Объем равновесного состояния в таком случае не меняется, так как тепловая часть энергии, связанная с искажением решетки, рассчитана для кристалла с объемом  $\Omega_0$ .

3. Чтобы учесть изменение объема, сравним полученную энергию  $U_1$  в состоянии равновесия со значениями энергии  $U(\Omega)$ , описанной линией 1. Для этого проведем горизонтальную линию из точки  $O_1$  до ее пересечения с линией 1, и получим точку  $O_2$ . В этой точке фиксируем значение объема элементарной ячейки  $\Omega_1$ , энергия системы такая же, как и в точке  $O_1$ . Линия 3 описывает зависимости энергии электрон-ионной системы от параметров (или объема) элементарной ячейки при температуре  $T_1$ . На этой линии в точке равновесия имеем  $U_2 = U_2(\Omega_1, T_1)$ .

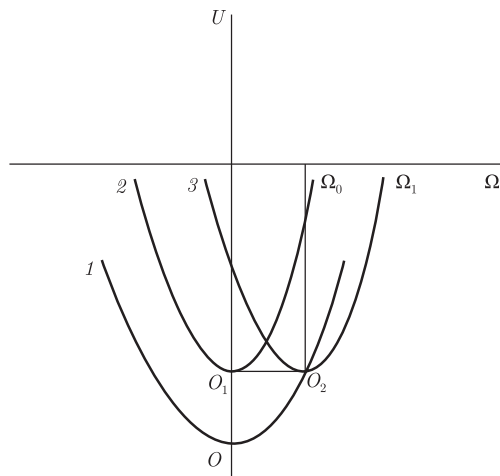


Рис. 1. Представление модели, описывающей зависимость объема от температуры

4. Вычисляем энергию тепловых колебаний при следующем значении температуры —  $T_2$ . С помощью формул (4)–(10) определяем силовые постоянные и, соответственно, частоты колебаний атомов при условии, что объем ячейки  $\Omega = \Omega_1$ . С помощью полученных новых частот колебаний вычисляем энергию тепловых колебаний при температуре  $T_2$  и добавляем ее к энергии электрон-ионной системы при нулевой температуре. Процедура определения нового значения объема такая же, как и в случае при температуре  $T_1$ .

Продолжая эту процедуру для соответствующих значений сетки температур, получаем зависимость энергии электрон-ионной системы от температуры через объем элементарной ячейки  $U = U(\Omega(T))$ .

В итоге, при вычислении полной энергии в рамках гармонического приближения используем новые силовые постоянные и, следовательно, частоты, зависящие от объема, т. е. получаем зависимость параметров решетки (или объема) от температуры. Разработанная модель в квазигармоническом приближении позволяет в рамках гармонического приближения вычислить параметры кристаллической решетки при температурном расширении, а далее — соответствующие физико-механические свойства материалов.

## Цитированная литература

1. Белан-Гайко Л. В., Богданов В. И., Фукс Д. Л. Расчет упругих и тепловых свойств щелочных металлов методом псевдопотенциала // Изв. вузов. Физика. – 1979. – № 2. – С. 25–38.
2. Иванова Т. А., Маврин Б. А. Температурная зависимость теплового расширения и частотного сдвига оптических фононов в алмазе из первых принципов // Физика твердого тела. – 2013. – **55**, вып. 1. – С. 143–146.
3. Журавлева Ю. Н., Коробельников Д. В., Олейникова М. В. Расчеты ab initio термодинамических параметров оксидов лития, натрия, калия под давлением // Физика твердого тела. – 2012. – **54**, вып. 7. – С. 1427–1434.
4. Бодряков В. Ю., Повзнер А. А., Земокова О. Г. Влияние теплового расширения на упругие модули и температуру Дебая парамагнитного лютетия // Физика твердого тела. – 1988. – **40**, № 9. – С. 1581–1583.
5. Жернов А. П. Влияние изотопического состава на линейный коэффициент теплового расширения кристаллической решетки германия // Журн. эксп. и теорет. физики. – 1998. – **114**, вып. 2. – С. 654–668.
6. Жарков В. Н. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. – Москва: Наука, 1968. – 314 с.

7. Ковалев Ю. М., Белик А. В. Определение тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов // Вестн. Челябинск. Гос. ун-та. Физика. – 2013. – Вып. 16, № 9. – С. 5–10.
8. Закарян Д. А., Картузов В. В., Хачатрян А. В. Ab initio вычисление коэффициентов термического расширения боридов  $\text{MeB}_2$  (Me–Ti, Zr),  $\text{LaB}_6$  и эвтектических композитов  $\text{LaB}_6\text{–MeB}_2$  // Порошк. металлургия. – 2012. – № 5/6. – С. 65–72.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – Москва: Наука, 1976. – 790 с.
10. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. – Москва: Мир, 1973. – 560 с.

## References

1. Belan-Gayko L. V., Bogdanov V. I., Fuchs D. L. Izvestiya vuzov, Fizika, 1979, No 2: 25–38 (in Russian).
2. Ivanova T. A., Mavrin B. A. Solid State Phys., 2013, **55**, No 1: 143–146 (in Russian).
3. Zhuravlev Yu. N., Korobelnikov D. V., Oleinikova M. V. Solid State Phys., 2012, **54**, No 7: 1427–1434 (in Russian).
4. Bodryakov V. Y., Povzner A. A., Zelyukova O. G. Solid State Phys., 1988, **40**, No 9: 1581–1583 (in Russian).
5. Jernov A. P. J. Exp. Theor. Phys., 1998, **114**, Iss. 2: 654–668 (in Russian).
6. Zharkov V. N. The equations of state of solids at high pressures and temperatures, Moscow: Nauka, 1968 (in Russian).
7. Kovalev Yu. M., Belik A. V. Bull. Chelyabinsk State University. Physics, 2013, **16**, No 9: 5–10 (in Russian).
8. Zakaryan D., Kartuzov V., Khachatryan A. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2012, **51**, No 5–6: 301–306.
9. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics, New York: Wiley, 1978.
10. Heine V., Cohen M., Weaire D. The Pseudopotential Concept, New York: Academic Press, 1970.

*Поступило в редакцию 03.07.2015*

**Д. А. Закарян, В. В. Картузов, А. В. Хачатрян**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ  
*E-mail:* zakarian.d.a@gmail.com

### **Модель квазігармонійного наближення в теорії псевдопотенціалів**

*Запропоновано модель, за допомогою якої в рамках гармонійного наближення враховані негармонійні ефекти, пов'язані з тепловим коливанням решітки. Визначено залежність параметрів кристалічної решітки від температури через енергію електрон-іонної системи, яка обчислена в другому порядку теорії збурень.*

**Ключові слова:** енергія електрон-іонної системи, енергія теплових коливань, параметр кристалічної решітки.

**D. A. Zakarian, V. V. Kartuzov, A. V. Khachatryan**

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kiev  
*E-mail:* zakarian.d.a@gmail.com

### **Quasiharmonic approximation model in the theory of pseudopotentials**

*Within the harmonic approximation, a model describing the anharmonic effects related to thermal vibrations of the lattice is proposed. The dependence of the lattice parameters on the temperature through the energy of the electron-ion system, which is calculated in the second order of perturbation theory, is determined.*

**Keywords:** energy of an electron-ion system, energy of thermal vibrations of a crystal, lattice parameter.