

УДК 548. 571

И.А. Господарев<sup>1</sup>, М.С. Клочко<sup>2</sup>, В.М. Ризак<sup>3</sup>, Е.С. Сыркин<sup>1</sup>,  
С.Б. Феодосьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
61103, Харьков, пр. Ленина, 47

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
61077, Харьков, пл. Свободы, 4

<sup>3</sup>Ужгородский национальный университет  
88000, Ужгород, ул. Волошина, 54  
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

## УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ, ФОНОННЫЙ СПЕКТР И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОЦК СТРУКТУРОЙ

Изучены условия упругой устойчивости и динамика решетки объемно-центрированного кубического кристалла с взаимодействием Ван-дер-Ваальса между атомами. Показано, что для потенциалов, которыми обычно описывается такое взаимодействие в кристаллах, ОЦК структура может существовать только как метастабильное состояние в узком интервале значений постоянной решетки. Проанализирован характер потери устойчивости ОЦК кристаллической структурой на границах разрешенного интервала межатомных расстояний: плавление на верхней границе и переход в другую кристаллическую структуру на нижней. Причем в последнем случае фононный спектр проявляет двумерные особенности, а низкотемпературные колебательные характеристики хорошо описываются двумерной дебаевской моделью.

**Ключевые слова:** упругая устойчивость, взаимодействие Ван-дер-Ваальса, фононный спектр.

### Введение

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие между атомами и молекулами имеет место всегда и, поэтому, в той или иной степени присуще всем конденсированным системам. Во многих кристаллах существуют и другие типы межатомного взаимодействия (ковалентное, металлическое и пр.), которые обеспечивают гораздо более высокие значения энергии связи. На фоне этих взаимодействий ван-дер-ваальсовы силы являются малой (часто пренебрежимо малой) поправкой и незначительно проявляются как при формировании кристаллической структуры, так и в квазичастичных спектрах и обусловленных этими спектрами физических характеристиках.

Вместе с тем во многих соединениях роль ван-дер-ваальсовых сил является

определяющей. Так, например, в сильно анизотропных слоистых кристаллах, которые являются важным конструкционным элементом современных нанотехнологий, межслоевое взаимодействие, как правило, обусловлено именно силами Ван-дер-Ваальса, а в одном из наиболее важных и интересных представителей данного класса – кристалле графита – ван-дер-ваальсовое взаимодействие определяет не только слабую связь между атомами различных графеновых монослоев, формирующих его решетку [1-3], но и связь между атомами из одного слоя, более удаленными друг от друга, чем первые ближайшие соседи [4]. Это взаимодействие носит характер отталкивания и отнюдь не является слабым. Поскольку ковалентное взаимодействие (очень сильное и очень близкодействующее) обуславливает притяжение пер-

вых ближайших соседей в одном графеновом слое, то его суперпозиция с ван-дер-ваальсовым отталкиванием между более удаленными друг от друга атомами приводит к очень высокому значению изгибной жесткости графеновых монослоев в графите [5], что обеспечивает устойчивость его структуры до очень высоких температур (температура плавления графита  $T_{tr} \approx 3850 \pm 50^\circ\text{C}$  [2]), а также формирует характерную квазизгибную моду в фоновом спектре данного соединения [1, 2, 5].

Кроме того, существует широкий класс кристаллических соединений, в которых ван-дер-ваальсовое взаимодействие является единственным, определяющим их структуру и физические свойства. Это так называемые *молекулярные кристаллы*, которые также называют *ван-дер-ваальсовыми* или *криокристаллами*. Последнее название связано с тем, что кристаллическая фаза данных соединений наблюдается исключительно при низких температурах (как правило, температура плавления  $T_{tr} \in [20\text{K}, 150\text{K}]$ ), а при комнатных температурах эти вещества газообразны. Наиболее характерными представителями чисто ван-дер-ваальсовых кристаллов являются кристаллы отвердевших инертных газов: Ne, Ar, Kr, Xe, температура плавления которых либо меньше их дебаевской температуры, либо весьма незначительно ее превосходит (см. табл. 1).

Таблица 1

**Температуры плавления и дебаевские температуры ГЦК кристаллов отвердевших инертных газов [6]**

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\Theta_D, \text{K}$	74,6	93,3	71,1	64,0
$T_{tr}, \text{K}$	24,7	83,8	115,8	161,4

Особое место занимает гелий, который из-за высоких амплитуд нулевых колебаний при атмосферном давлении не переходит в кристаллическое состояние вплоть до нулевой температуры. Даже при температурах около 1 К, как видно из рис. 1 [7], кристаллизация гелия происходит при давлении выше 25 бар.

В отличие от «тяжелых» инертных газов, которые кристаллизуются в гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку с группой симметрии  $O_h$ , содержащую один атом в элементарной ячейке, кристаллы Ne имеют, при большинстве значений давления и температуры гексагональную плотно упакованную (ГПУ) структуру с двумя атомами в элементарной ячейке (группа симметрии  $D_{6h}^4$ ). Обе эти структуры являются плотно упакованными, что для ван-дер-ваальсовых кристаллов представляется вполне естественным, так как потенциал, описывающий ван-дер-ваальсовое взаимодействие между атомами, является парным и изотропным  $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(|\mathbf{r}|) = \varphi(r)$ , где  $\mathbf{r}$  – вектор, соединяющий взаимодействующие атомы.

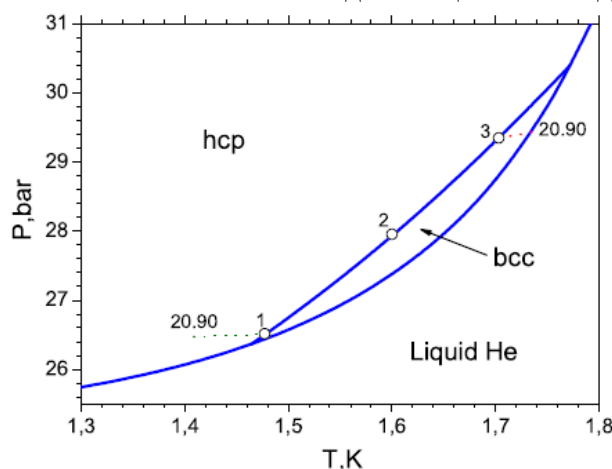


Рис. 1. P-T-диаграмма гелия. Отчетливо виден узкий участок ОЦК кристаллической фазы.

Вместе с тем, на  $P$ - $T$ -диаграмме отчетливо виден узкий участок, соответствующий кристаллической фазе с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой. Эта структура не является плотно упакованной и, в отличие от плотно упакованных структур, неустойчива при взаимодействии только первых ближайших соседей (см., например, [8]). Обычно ОЦК структура присуща кристаллам веществ, в которых потенциал межатомного взаимодействия анизотропен, то есть  $\Phi(\mathbf{r}) \neq \Phi(|\mathbf{r}|)$ , а зависит и от угловых переменных. Так, в ОЦК структуре кристаллизуются щелочные и переходные металлы, а также барий, церий, европий и т. п. Возможность формирования ОЦК структуры у ван-дер-ваальсовых кристаллов не представляется очевидной. Отметим, что в работах [9, 10], а также в ряде других работ показано, что ОЦК фаза в ван-дер-ваальсовых кристаллах термодинамически неустойчива и является, в лучшем случае, метастабильной. Поэтому представляется интересным и актуальным методами микроскопической динамики кристаллической решетки и теории упругости исследовать условия устойчивости, фононные спектры и колебательные

характеристики ОЦК кристаллов с изотропным ван-дер-ваальсовым взаимодействием между атомами.

### 1. Объемно-центрированная кубическая решетка. Структура, матрицы силовых постоянных и упругие модули

Объемно-центрированная кубическая решетка, образуется вложением одна в одну двух простых кубических решеток таким образом, что вершины одного куба находятся в центрах тяжести другого. Как уже отмечалось во Введении, такая структура будет устойчивой при взаимодействии, как минимум, первых и вторых ближайших соседей. На рис. 2 в качестве примера приведена ОЦК кристаллическая решетка ионного кристалла CsCl.

Видно, что в объеме  $a^3$  данной решетки содержится два атома ( $a$  - ребро куба). Также из рис. 2 (правый фрагмент) видно, что при учете взаимодействия только между ближайшими соседями данная решетка может сложиться вдоль направления [110].

Из общих симметричных соображений (см., например, [7]) матрицы силовых постоянных имеют следующую структуру:

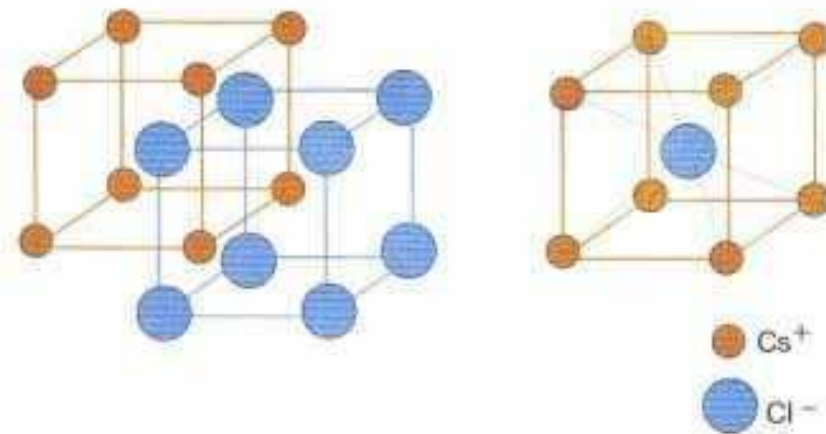


Рис 2. Объемно-центрированная кристаллическая решетка ионного кристалла CsCl.  
для первых ближайших соседей для вторых соседей

$$\Phi_{ik} \left( \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right) = - \begin{pmatrix} \alpha_1 & \gamma & \gamma \\ \gamma & \alpha_1 & \gamma \\ \gamma & \gamma & \alpha_1 \end{pmatrix}; \quad (1)$$

$$\Phi_{ik} (a, 0, 0) = - \begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_2 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Остальные матрицы силовых постоянных получаются из (1) и (2) с помощью операций симметрии группы  $O_h$ . Из условия

$$\sum_{\mathbf{r}'} \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 0 \Rightarrow \Phi_{ik}(0, 0, 0) = (8\alpha_1 + 2\alpha_2 + 6\beta_2) \cdot \delta_{ik}, \quad (3)$$

где  $\delta_{ik}$  – символ Кронекера. Поскольку в ОЦК кристаллической решетке каждый атом является центром инверсии (см., например, [1, 8]), условие вращательной инвариантности

$$\sum_{\mathbf{r}'} \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x'_l = \sum_{\mathbf{r}'} \Phi_{il}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x'_k, \quad (4)$$

выполняется тождественно. В (4)  $x'_l$  – компонента радиус вектора  $\mathbf{r}'$   $e_{ikl}$  – антисимметричный единичный тензор третьего ранга, аксиальный вектор  $\mathbf{\Omega}$  описывает жесткий поворот кристалла как целого и  $u_i(\mathbf{r}') = e_{ikl} \mathbf{\Omega}_k x_l(\mathbf{r}')$ .

Поскольку в кристаллах кубической симметрии все координаты преобразуются по одному трехмерному неприводимому представлению группы  $O_h$ , условие симметрии тензора упругих модулей относительно перестановки пар индексов ( $c_{iklm} = c_{lmik}$ ), которое обеспечивает пере-

$$\begin{aligned} c_{xxxx} = c_{yyyy} = c_{zzzz} &= -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \Phi_{xx}(\Delta) \cdot \Delta_x^2; \\ c_{xxyy} = c_{xxzz} = c_{yyzz} &= -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \{ \Phi_{xy}(\Delta) \cdot \Delta_x \Delta_y - \Phi_{xx}(\Delta) \cdot \Delta_y^2 \}; \\ c_{xyxy} = c_{yzyz} = c_{xzxz} &= -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \Phi_{xx}(\Delta) \cdot \Delta_y^2; \end{aligned} \quad (8)$$

В так называемых фойгтовских обозначениях:  $xx \leftrightarrow 1$ ;  $yy \leftrightarrow 2$ ;  $zz \leftrightarrow 3$ ;  $yz \leftrightarrow 4$ ;  $xz \leftrightarrow 5$ ;  $xy \leftrightarrow 6$  (см., например, [1]) трехмерный тензор четвертого

$$C_{ik} = \frac{2}{a} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1 + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 0 & 0 & 0 \\ 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & \alpha_1 + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 0 & 0 & 0 \\ 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha_1 + \beta_2) & \alpha_1 + \alpha_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_1 + \beta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 + \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 + \beta_2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

трансляционной инвариантности (см., например, [1])

ход уравнений динамики решетки также выполняется тождественно.

$$m(\mathbf{r}) \ddot{u}_i(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{r}', k} \Phi_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot u_k(\mathbf{r}') \quad (5)$$

в уравнения теории упругости

$$\rho \ddot{u}_i = c_{iklm} \nabla_k \nabla_l u_m. \quad (6)$$

Компоненты тензора упругих модулей связаны с параметрами решетки и силовыми постоянными кристалла следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} c_{iklm} &= b_{imkl} + b_{kmil} - b_{lmki}; \\ b_{iklm} &= -\frac{1}{2V_0} \sum_{\Delta} \Phi_{ik}(\Delta) \cdot \Delta_l \Delta_m, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\Delta \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ . Для кубического кристалла выражения (7) можно записать как

ранга  $c_{iklm}$ , симметричный относительно перестановок пар индексов, можно записать в виде шестимерной симметричной матрицы  $C_{ik}$

Условием упругой устойчивости кристалла будет положительная определенность матрицы (9), то есть выполнение следующих неравенств:

$$C_{11} = \alpha_1 + \alpha_2 > 0; \quad (10)$$

$$D_{22} \equiv \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} = (C_{11} + C_{12}) \cdot (C_{11} - C_{12}) = (\alpha_2 - \beta_2 + 2\gamma) \cdot (2\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 - 2\gamma) > 0; \quad (11)$$

$$D_{33} \equiv \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} = (C_{11} - C_{12})^2 \cdot (C_{11} + 2C_{12}) = (2\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 - 2\gamma)^2 \cdot (-\alpha_1 + \alpha_2 - 2\beta_2 + 4\gamma) > 0; \quad (12)$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66} = \alpha_1 + \beta_2 > 0. \quad (13)$$

В следующем параграфе будут проанализированы условия выполнения этих неравенств для ОЦК кристаллов с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между атомами.

## 2. Упругая устойчивость ОЦК структуры ван-дер-ваальсовых кристаллов

Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, ван-дер-ваальсовое взаимодействие между атомами может быть описано с помощью парного изотропного потенциала:  $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(|\mathbf{r}|) = \Phi(r)$ . В этом случае для матрицы силовых постоянных

$$\alpha_1 = \frac{\xi(r_1)}{3} + \beta(r_1); \quad \gamma = \frac{\xi(r_1)}{3}; \quad r_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}; \quad (16)$$

$$\beta_2 = \beta(r_2); \quad \alpha_2 = \xi(r_2) + \beta(r_2) \quad r_2 = a.$$

Таким образом, для каждого потенциала межатомного взаимодействия  $\Phi(r)$  система неравенств (10)-(13) определит интервал допустимых значений межатомного расстояния  $r_1$  или постоянной решетки  $a = 2r_1/\sqrt{3}$ , при которых данная решетка будет устойчивой. Определим эти интервалы для некоторых потенциалов,

$\Phi_{ik}(\Delta) = \partial^2 U / \partial u_i(\mathbf{r}) \partial u_k(\mathbf{r} + \Delta)$  можно записать:

$$\Phi_{ik}(\Delta \neq 0) = -\xi(\Delta) \cdot \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} - \beta(\Delta) \delta_{ik}; \quad (14)$$

где

$$\beta(\Delta) \equiv \frac{\Phi'(\Delta)}{\Delta}; \quad \xi(\Delta) \equiv \Phi''(\Delta) - \beta(\Delta). \quad (15)$$

Для рассматриваемой в настоящей работе ОЦК кристаллической решетки с взаимодействием первых и вторых соседей

наиболее часто используемых при описании ван-дер-ваальсового взаимодействия.

### 2.1. Потенциал Леннарда-Джонса (6-12)

Потенциал Леннарда-Джонса (6-12), часто называемый просто потенциалом Леннарда-Джонса (или L-J-потенциалом), наиболее часто используется для

межатомного взаємодія в ван-дер-ваальсових кристаллах (см., наприклад, [1, 6]). Обычно он записывается в виде

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (17)$$

На рис. 3 представлен вид потенциальной кривой и проиллюстрирован смысл входящих в (17) параметров:  $\sigma = r_0 / \sqrt[6]{2}$  и

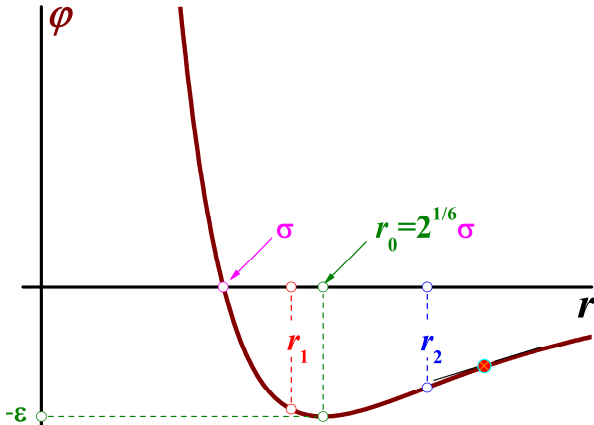


Рис. 3: Потенциал Леннарда-Джонса L-J (6, 12).

$\varepsilon = \varphi(r_0)$  ( $r_0$  - равновесное расстояние, то есть  $r_0 : \varphi'(r_0) = 0$ ). Оказывается удобным перейти в (17) от переменных  $\sigma$  и  $\varepsilon$  перейти к переменным  $r_0$  и  $\alpha_0 \equiv \varphi''(r_0)$

$$\varphi(r) = \frac{\alpha_0}{72} \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (18)$$

Тогда из (14)-(15) следует:

$$\beta(r) = \frac{\varphi'(r)}{r} = \frac{\alpha_0}{6r_0^2} \left( \frac{r_0}{r} \right)^8 \left[ 1 - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right];$$

$$\xi(r) = \varphi''(r) - \frac{\varphi'(r)}{r} = \frac{\alpha_0}{3r_0^2} \left( \frac{r_0}{r} \right)^8 \left[ 7 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - 4 \right]. \quad (19)$$

Решения неравенств (10)-(13) с учетом (16) и (19) имеют вид

$$\alpha_1 + \alpha_2 > 0 \Rightarrow r_1 < r_0 \cdot \sqrt[6]{\frac{265517}{190784}} \approx 1.05664 \cdot r_0; \quad (20)$$

$$\left| \begin{array}{cc} \alpha + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) \\ 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & \alpha + \alpha_2 \end{array} \right| > 0 \Rightarrow r_1 \in \left[ \sqrt[6]{\frac{275303}{193280}} \cdot r_0; \sqrt[6]{\frac{1631}{416}} \cdot r_0 \right] \approx [1.06073 \cdot r_0; 1.25572 \cdot r_0]; \quad (21)$$

$$\left| \begin{array}{ccc} \alpha + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) \\ 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & \alpha + \alpha_2 & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) \\ 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & 2\gamma - (\alpha + \beta_2) & \alpha + \alpha_2 \end{array} \right| > 0 \Rightarrow r_1 < \sqrt[6]{\frac{92855}{64704}} \cdot r_0 \approx 1.06205 \cdot r_0; \quad (22)$$

$$\alpha + \beta_2 > 0 \Rightarrow r_1 < \sqrt[6]{\frac{173663}{66368}} \cdot r_0 \approx 1.17388 \cdot r_0. \quad (23)$$

Решения (20) и (21) несовместны, и, следовательно, при ван-дер-ваальсовом взаимодействии с потенциалом L-J (6, 12) ОЦК структура неустойчива. Однако «нестыковка» данных решений всего  $\approx 0.039 \cdot r_0$ , и малые отклонения в виде

потенциала могут привести к образованию некоторой (возможно метастабильной) ОЦК структуры. Это согласуется с выводами, сделанными в [9, 10] из термодинамических соображений.

### 2.2. Потенциал Азиза

Для описания межатомного взаимодействия в твердом гелии часто используют

$$\varphi(r) = \varphi_0 \cdot \tilde{\varphi}(r/r_0);$$

$$\tilde{\varphi}(x) = A \exp(-\alpha x) - \left( \frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) \cdot H(x); \quad (24)$$

$$H(x) = \exp \left[ - \left( \frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right].$$

Входящие в этот потенциал 8 параметров определяются эмпирически. Они приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры потенциала Азиза [11]

$\varphi_0, \text{К}$	$r_0, \text{Å}$	$A$	$\alpha$	$D$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$
10.8	2.9673	544850	13.3534	1.2413	1.3732	0.4254	0.1781

На рис. 4 представлены как вид этого потенциала в зависимости от межатомного расстояния  $r = r_1$ , так и в зависимости от величины межатомного расстояния значений силовых констант  $\xi$  и  $\beta$  (16), упругих модулей  $C_{11}$  (10) и  $C_{66}$  (13), а также определителей  $D_{22}$  (11) и  $D_{33}$  (12). Видно, что потенциал Азиза, как и ранее рассмотрен-

ный потенциал L-J (6-12) приводит к упругой неустойчивости ОЦК кристаллической решетки. Однако, как и в случае потенциала L-J (6-12) «нестыковка» интервалов значений межатомных расстояний мала и существование метастабильных фрагментов ОЦК кристаллической структуры, имеющих конечный объем, представляется возможным.

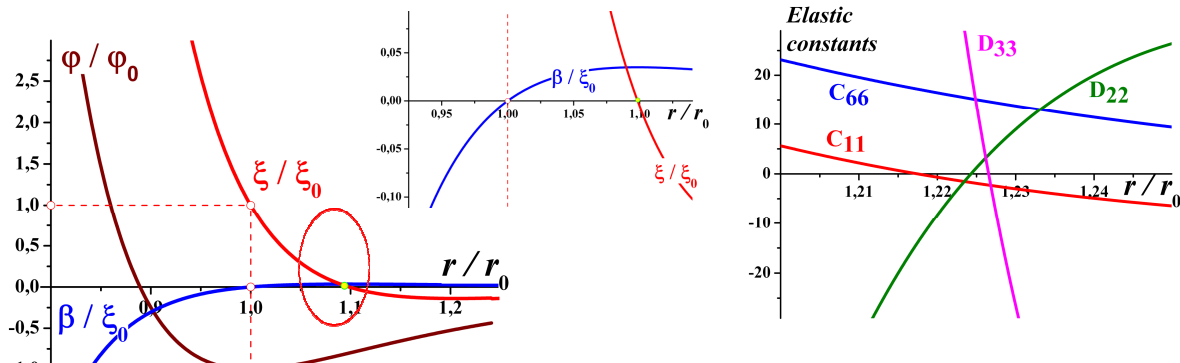


Рис 4. Потенциал Азиза и зависимости от межатомного расстояния силовых и упругих констант ( $\xi_0 \equiv \alpha_0$ ).

### 2.3. Потенциалы типа L-J (6, m), обеспечивающие упругую устойчивость ОЦК кристаллической фазы

В потенциалах, которые описывают межатомное взаимодействие в ван-дер-ваальсовых кристаллах, слагаемое, ответс-

твенное за притяжение обусловлено силами Ван-дер-Ваальса и, действительно,  $\propto r^{-6}$  (возможны уточнения в виде еще сильнее затухающих с расстоянием членов, как, например, в потенциале Азиза). Слагаемое, ответственное за отталкивание на малых расстояниях может, вообще

говоря, существенно зависит и от типа взаимодействующих атомов и от кристаллической структуры. Именно с изменением «отталкивательной» части потенциала мы связывали надежды на существование ОЦК кристаллической структуры в вандер-ваальсовых кристаллах, хотя бы как метастабильного состояния. Определим принципиальную возможность существования такой структуры в рамках

$$\beta = \frac{\alpha_0}{m-6} \left(\frac{r_0}{r}\right)^8 \left[1 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{m-6}\right]; \quad \xi = \frac{\alpha_0}{m-6} \left(\frac{r_0}{r}\right)^8 \left[(m+2) \left(\frac{r_0}{r}\right)^{m-6} - 8\right]. \quad (26)$$

Определив с помощью (16) все силовые константы и подставив их в (10)-(13), получим интервал значений меж-

потенциала L-J (6-m), который в переменных  $r_0$  и  $\alpha_0 \equiv \Phi''(r_0)$  можно записать в виде:

$$\Phi(r) = \frac{\alpha_0 r_0^2}{6m(m-6)} \left[6 \left(\frac{r_0}{r}\right)^m - m \left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right], \quad (25)$$

откуда с помощью (15)

атомных расстояний, при котором ОЦК структура будет устойчивой.

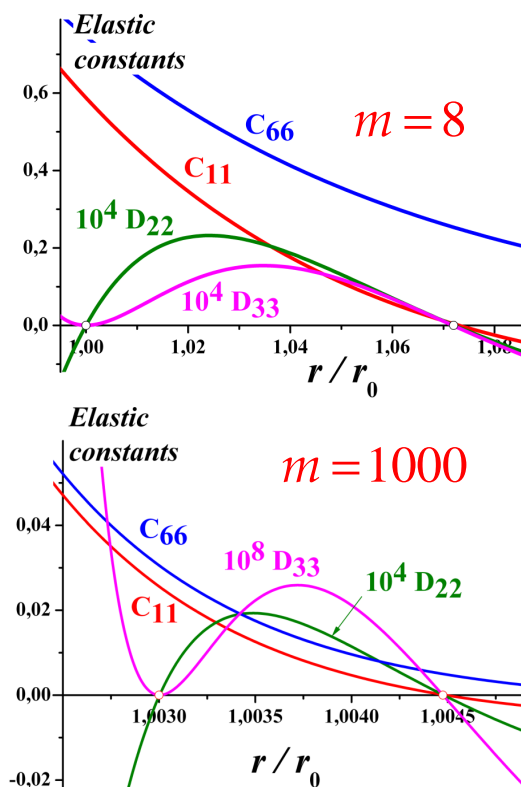
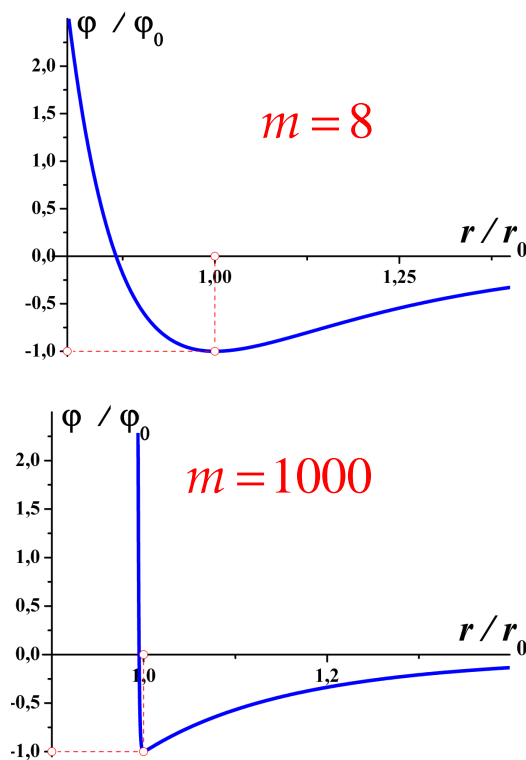


Рис. 5. Зависимости  $\Phi_{L-J(6,m)}(r/r_0)$  для  $m=8$  и  $m=1000$ , а также интервалы значений межатомных расстояний, соответствующие устойчивой ОЦК - кристаллической решетке при вандер-ваальсовом взаимодействии между атомами.

На рис. 5 приведены зависимости от межатомных расстояний рассматриваемых потенциалов для значений  $m=8$  (мягкое отталкивание) и  $m=1000$  (очень жесткое отталкивание), а также соответствующие зависимости  $C_{11}(r/r_0)$ ;  $C_{66}(r/r_0)$ ;  $D_{22}(r/r_0)$ ; и  $D_{33}(r/r_0)$ .

### 3. Фононный спектр и колебательные характеристики ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов

Специфика поведения фононных спектров рассматриваемых структур во многом определяется малостью в области их упругой устойчивости величины



$D_{22} = (C_{11} - C_{12}) \cdot (C_{11} + C_{12})$  (см. рис. 5). То есть, скорость поперечного звука, распространяющегося вдоль направления  $\Gamma N$  первой зоны Бриллюена (эта зона представлена на рис. 6) и поляризованная в той же координатной плоскости, что и точка N ( $s_{\tau}(\Gamma N) = \sqrt{(C_{11} - C_{12})/\rho}$ ) оказывается малой. Именно обращение в нуль групповой скорости данных поперечных фононов в точке N определяет частоту первой особенности ван Хова ( $\omega^*$ ) в ОЦК

кристаллах. Соответствующий закон дисперсии [12]  $\omega_{\tau}(\Gamma N) \propto [s_{\tau}(\Gamma N)/a] \sin(ak/2)$  и частота  $\omega^*$  будет стремиться к нулю при стремлении к нулю скорости звука  $s_{\tau}(\Gamma N)$ . Это обусловит особенности поведения фоновых плотностей состояний рассматриваемых структур.

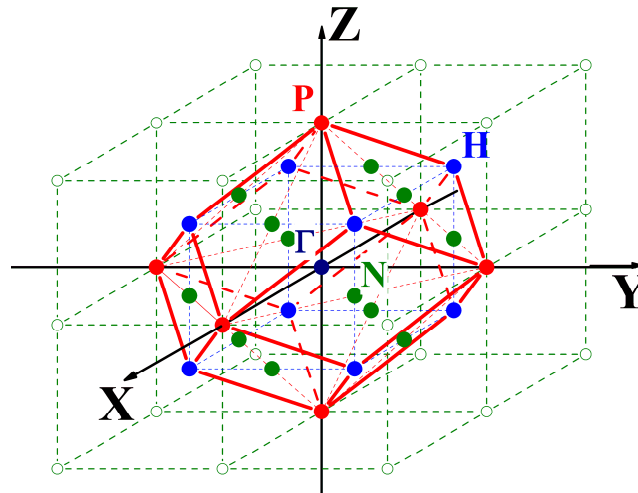


Рис. 6. Первая зона Бриллюена ОЦК кристалла.

### 3.1. Фононные плотности состояний и среднеквадратичные амплитуды атомных смещений

На рис. 7 представлена эволюция с изменением расстояния между атомами фононных плотностей состояний  $\nu(\omega)$  для ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов, в которых межатомное взаимодействие описывается потенциалом L-J(6,8) – формула (25) при значении  $m = 8$  ( $\omega_0 \equiv \sqrt{\alpha_0/m}$ ).

Для идеального кристалла в терминах разложения колебаний по плоским волнам (см., например, [1])

$$\nu(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{qP} \int_{\omega_{\alpha}(\mathbf{k})=\omega} \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\alpha}(\mathbf{k})|}; \quad (27)$$

Расчет произведен методом якобиевых матриц [13-16] с помощью силовых констант, определенных по формулам (26) и (16) для значений отношения  $r_1/r_0$  от 1 до 1.07 (то есть всего интервала упругой устойчивости ОЦК структуры ван-дер-ваальсовых кристаллов - см. рис. 5) с шагом 0.01.

Видно, что с ростом межатомного расстояния полоса квазинепрерывного фононного спектра сужается. При этом должны возрастать амплитуды атомных колебаний и потеря кристаллом упругой устойчивости на верхней границе интервала межатомных расстояний, соответствующего упругой устойчивости структуры – это плавление.

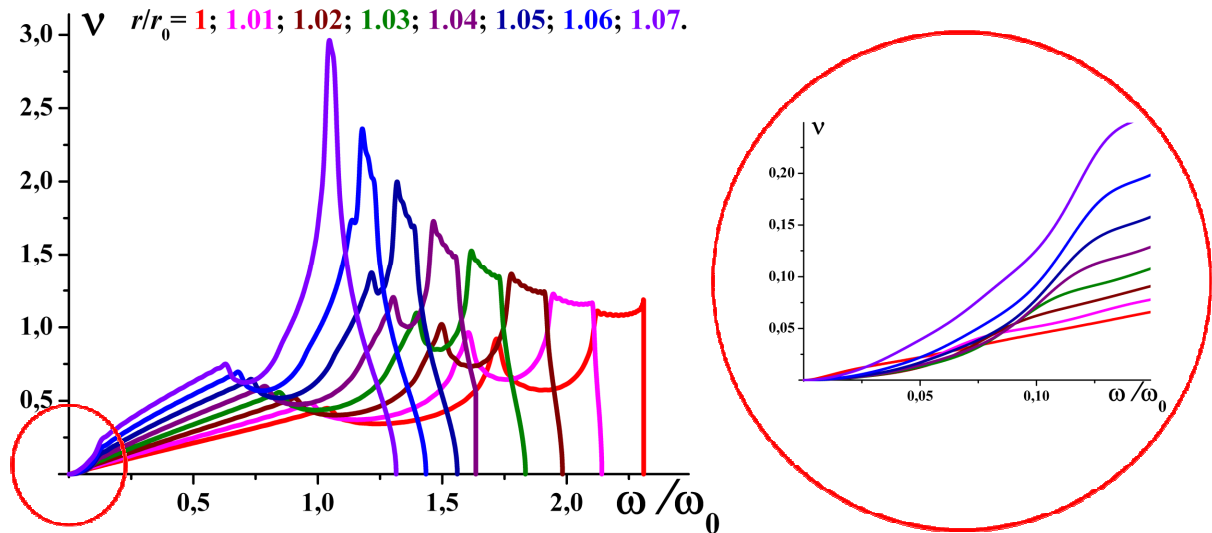


Рис. 7: Эволюция с изменением межатомного расстояния фоновых плотностей состояний ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов с межатомным взаимодействием, описываемым потенциалом L-J (6, 8).

Действительно, на фазовой диаграмме рис. 1 верхняя граница межатомных расстояний соответствует нижней границе давлений и определяет границу раздела твердой и жидкой фаз. В решетках кубической симметрии для температурных зависимостей среднеквадратичных амплитуды атомных смещений можно записать [1]:

$$|u| \equiv \sqrt{\langle u^2 \rangle_T} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m} \int_0^{\omega_m} \frac{v(\omega)}{\omega} \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) d\omega}. \quad (28)$$

Данные зависимости для значений  $r_1/r_0 = 1$  и 1.07 (границы интервала упругой устойчивости), а также  $r_1/r_0 = 1.04$  (середина этого интервала) приведены на рис. 8.

Видно, что величина  $|u|(T)$  при всех значениях температуры монотонно возрастает с ростом межатомного расстояния и на нижней границе интервала упругой устойчивости структуры имеет наименьшие значения. Поэтому потеря кристаллом упругой устойчивости на нижней границе разрешенного интервала межатомных расстояний плавлением быть не может. Как видно на рис. 7, частота первой особенности ван Хова  $\omega^*$  растет с ростом отношения  $r_1/r_0$ . Данная частота является

границей так называемой *пропагонной зоны* фоновонного спектра [17] – фононы с частотами  $\omega < \omega^*$  (пропагоны) свободно распространяются вдоль всех кристаллографических направлений и функция  $v(\omega)$  имеет параболический (квази-дебаевский) вид. При  $\omega > \omega^*$  для некоторых фононов возникают направления, запрещенные для распространения. В трехмерных кристаллах первая особенность ван Хова носит характер излома – происходит переход от параболической частотной зависимости к линейной [1]. По мере приближения межатомного расстояния к нижней границе интервала упругой устойчивости структуры  $\omega^* \rightarrow 0$  и в низкочастотном диапазоне (причем достаточно протяженном) фоновонная плотность состояний  $v(\omega) \propto \omega$ . Такое поведение фоновонной плотности состояний характерно для двумерных решеток. Отметим, что как видно на рис. 7 и вблизи верхней границы полосы квазинепрерывного фоновонного спектра, при  $r_1 \rightarrow r_0$  функция  $v(\omega)$  приобретает двумерный характер – корневая зависимость стремится к ступенчатой. Такое поведение фоновонной плотности состояний означает, что фононы распространяются вдоль некоторых (пересекающихся) плоскостей в обратном пространстве; фононы, распростра-

няющиеся вдоль различных плоскостей, при частотах  $\omega > \omega^*$  очень слабо взаимодействуют друг с другом, а при  $\omega^* \rightarrow 0$  такое взаимодействие вообще исчезает.

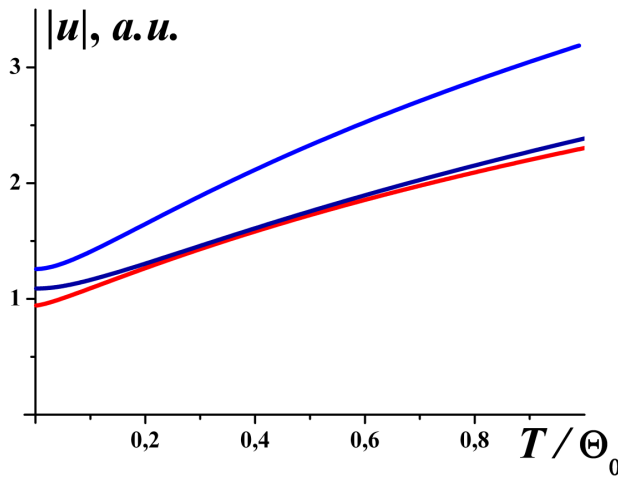


Рис. 8. Среднеквадратичные амплитуды атомных смещений для  $r_1/r_0 = 1; 1.04$  и  $1.07$  ( $\Theta_0 \equiv \hbar\omega_0/k$ ).

Аналогичная эволюция фоновых плотностей состояний  $\nu(\omega)$  к двумерному виду имеет место и для потенциала L-J(6,1000). Она представлена на рис. 9. (величина  $r_1/r_0 = 1.03$ , в отличие от предыдущего случая, не является точным значением для нижней границы интервала упругой устойчивости структуры).

Поэтому можно сделать вывод о том, что потере ОЦК ван-дер-ваальсовым кристаллом упругой устойчивости на нижней границе разрешенного интервала межатомных расстояний предшествует двумеризация его фоновый спектр. Двумерная решетка в трехмерном пространстве – неустойчива (см., например, [1]).

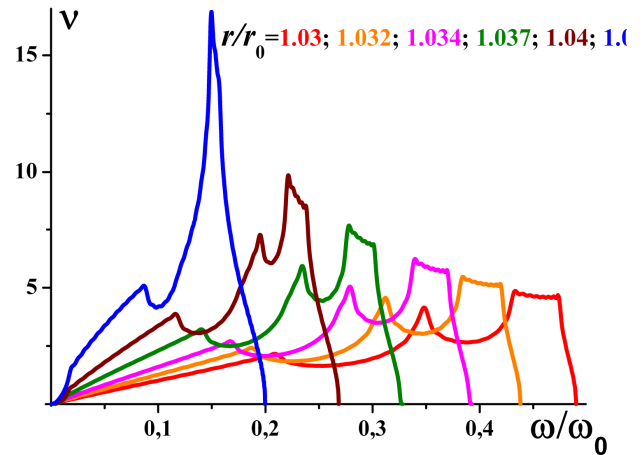


Рис. 9. Эволюция с изменением межатомного расстояния фоновых плотностей состояний ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов с межатомным взаимодействием, описываемым потенциалом L-J(6,1000).

### 3.2. Низкотемпературная теплоемкость и температурная зависимость дебаевской температуры

Квазидвумерное поведение фоновых плотностей состояний ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов ярко проявляется в поведении температурной зависимости температуры Дебая. Данная зависимость является решением трансцендентного уравнения

$$\Theta_D(T) : C_v(T) = C_D \left( \frac{T}{\Theta_D} \right), \quad (29)$$

где зависимость  $C_v(T)$  определяется экспериментально или рассчитывается по известной фоновой плотности состояний  $\nu(\omega)$  (см., например, [1])

$$C_v(T) = 3R \int_0^{\omega_m} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \cdot \text{sh}^{-2} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \cdot \nu(\omega) d\omega, \quad (30)$$

а зависимость  $C_D(T)$  – дебаевская теплоемкость, соответствующая аппроксимации фононного спектра акустическими волна-

ми с линейным законом дисперсии (см., например, [1, 18]).

$$C_D(T) = C_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3R \left\{ D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \frac{\Theta_D}{T} D'\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right\};$$

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}; \quad \Theta_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k}; \quad \frac{3}{\omega_D^3} = \frac{V_0}{6\pi^2} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{s_i^3}.$$
(31)

Дебаевская теплоемкость (31) получается из (30) при  $v(\omega) = v_D^{(3)}(\omega) = 3\omega^2/\omega_D^3$  (дебаевской плотности состояний в трехмерном кристалле). Для решетки произвольной размерности  $i$  дебаевская плотность состояний имеет вид

$$v_D^{(i)}(\omega) = \frac{q\omega^{i-1}}{\omega_D^i}. \quad (32)$$

На рис. 10 представлены температурные зависимости  $\Theta_D^{(i)}(T)$ , полученные на основе расчета дебаевской теплоемкости с помощью (30) и (32) при  $i = 3$  (снизу)  $i = 2$  (сверху)

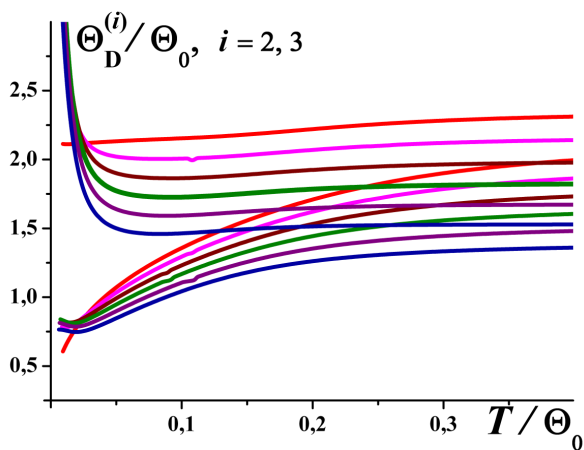


Рис. 10. Зависимости  $\Theta_D^{(i)}(T)$  при  $i = 3$  (снизу)  $i = 2$  (сверху).

Видно, что в широком интервале температур ( $T \geq 0.05\Theta_0$ ) величина  $\Theta_D^{(2)}$  слабее зависит от температуры, чем  $\Theta_D^{(3)}$ , что свидетельствует о том, что характер поведения фононного спектра ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов ближе к двумерному поведению, чем к трехмерному.

### Заключение

Таким образом, нами построена динамика решетки ОЦК ван-дер-ваальсовых кристаллов. Показано, что для наиболее часто используемых потенциалов Азиза и L-J (6, 12) такая структура может существовать как метастабильное состояние. В рамках потенциалов L-J(6,m) нами установлены интервалы межатомных расстояний, на которых данная структура является упруго устойчивой. Показано, что приближение к верхней границе этого интервала сопровождается ростом амплитуд атомных колебаний и носит характер плавления, а сама эта граница (то есть нижняя граница на  $P$ - $T$ -диаграмме), как и на рис. 1, является межфазной границей ОЦК кристалл – жидкость. Потеря устойчивости на нижней границе интервала не является плавлением, так как амплитуды атомных смещений уменьшаются по мере приближения к ней. На этой границе обращаются в нуль скорость поперечного звука вдоль направления ГН в обратном пространстве и частота первой особенности ван Хофа, то есть происходит распад фононного спектра на невзаимодействующие между собой колебания

двумерных решеток. Двумерные решетки в трехмерном пространстве неустойчивы. Потеря ОЦК структурой устойчивости на этой границе интервала означает переход к какой-либо другой, более устойчивой, кристаллической структуре, скорее всего более естественной для ван-дер-

ваальсового взаимодействия между атомами плотно упакованной решетки. Данная граница интервала упругой устойчивости соответствует верхней границе на  $P$ - $T$ -диаграмме, которая на рис. 1 разделяет ОЦК и ГПУ фазы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kossevich A.M. The Crystal Lattice (Phonons, Solitons, Dislocations), Berlin: WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, 1999.
2. Nicklow R., Wakabayashi N., Smith H.G., Phys. Rev. **В** 5, 4951 – 4962 (1972).
3. Maultzsch J., Reich S., Thomsen C., Reuhardt H. and Ordejón P., PRL 92, 075501-1-075501-4 (2004).
4. Господарев И.А., Кравченко К.В., Сыркин Е.С., Феодосьев С.Б., ФНТ 35, 751- 758 (2009).
5. Сыркин Е.С., Феодосьев С.Б., Кравченко К.В., Еременко А.В., Кантор Б.Я., Косевич Ю.А., ФНТ 35, 208-217 (2009).
6. Прихотьюко А.Ф., Манжелей В.Г., Фуголь И.Я., Гайдидей Ю.Б., Крупский И.Н., Локтев В.М., Савченко Е.В., Слюсарев В.А., Стржемечный М.А., Фрейман Ю.А., Шанский Л.И., Криокристаллы, Киев, «Наукова думка», 1983, 527 с.
7. Hoffer J.K., Gardner W.R., Waterfield C.G. and Phillips N.F., JLT 23(1/2), 63 (1976).
8. Leibfried G., Gittertheorie der Mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
9. Бондарев В.Н., Тарасевич Д.В., ФНТ 37, 752 (2011).
10. Kechin V.V., Phys. Rev. Lett. **89**, 119601 (2002).
11. Aziz R.A., Janzen A.R. and Moldover M.R., Phys. Rev. Lett. **74**, 1586 (1995).
12. Манжелей Е.В., ФНТ 29, 443 (2003).
13. Пересада В.И., Новый вычислительный метод в теории гармонических колебаний кристаллической решетки, диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1972. - 224 с.
14. Пересада В.И., Физика конденсированного состояния **2**, 172 (1968).
15. Пересада В.И., Афанасьев В.Н., Боровиков В.С., ФНТ 1, 461 (1975).
16. Haydock R., Heine V., Kelly M.J., Journ. of Phys. C. **5**, 2845 (1972).
17. Господарев И.А., Гришаев В.И., Котляр А.В., Кравченко К.В., Манжелей Е.В., Сыркин Е.С., Феодосьев С.Б., ФНТ 34, 829 (2008).
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Статистическая физика, Москва: Наука, 1964, 567 с.

Стаття надійшла до редакції 15.07.2011

I.A. Gospodarev<sup>1</sup>, M.S.Klochko<sup>2</sup>, V.M. Rizak<sup>3</sup>, E.S. Syrkin<sup>1</sup>,  
S.B. Feodosyev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NAS of Ukraine  
47 Lenin Ave., 61103, Kharkov, Ukraine

<sup>2</sup>4 V. Karazin Kharkov National University  
4 Svoboda Sq., 61077, Kharkov, Ukraine

<sup>3</sup>Uzhhorod National University  
88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54  
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

## EXISTENCE CONDITIONS, PHONON SPECTRUM AND VIBRATIONAL CHARACTERISTICS OF VAN DER WAALS CRYSTALS WITH BCC STRUCTURE

Conditions of elastic stability and lattice dynamics of a body centered cubic crystal (BCC) having Van der Waals interaction among atoms have been studied. It was shown that for potentials describing interaction within crystals, BCC structure exists as a metastable state in a narrow interval of lattice constant values. Character of stability loss of the BCC crystal structure on borders of the allowed interatomic distances interval is analyzed. It was carried out that melting takes place at the highest border while transition to another crystal structure is at the lowest one. In the last case phonon spectrum has two-dimensional singularities, and low temperature oscillatory characteristics are well described using two-dimensional Debye model.

**Key words:** elastic stability, Van der Waals interaction, phonon spectrum.

I.O. Господарьов<sup>1</sup>, М.С. Клочко<sup>2</sup>, В.М. Різак<sup>3</sup>, Є.С. Сиркін<sup>1</sup>,  
С.Б. Феодосьєв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України  
61103, Харків, пр. Леніна, 47

<sup>2</sup>Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна  
61077, Харків, пл. Свободи, 4

<sup>3</sup>Ужгородський національний університет  
88000, Ужгород, вул. Волошина, 54  
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

## УМОВИ ІСНУВАННЯ, ФОНОННИЙ СПЕКТР ТА КОЛИВАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСІВСЬКИХ КРИСТАЛІВ З ОЦК СТРУКТУРОЮ

Досліджені умови пружної стійкості та динаміка решітки об'ємно-центрованого кубічного кристала із взаємодією Ван-дер-Ваальса між атомами. Показано, що для потенціалів, за допомогою яких зазвичай описують таку взаємодію у кристалах, ОЦК структура може існувати тільки як метастабільний стан у вузькому інтервалі значень сталої ґратки. Проаналізовано характер втрати стійкості ОЦК кристалічного стану на границях дозволеного інтервалу міжатомних відстаней: плавлення на верхній границі та перехід до іншої кристалічної структури на нижній. В останньому випадку фононний спектр проявляє двовимірні особливості, а низько-температурні коливальні характеристики добре описуються двовимірною дебайською моделлю.

**Ключові слова:** пружна стійкість, взаємодія Ван-дер-Ваальса, фононний спектр.