

## خواص ساختاری و پاشندگی فونونها در بلور NaCl

رسول خدابخش و مجتبی جمعیتی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه

(دریافت مقاله: ۷۹/۲/۲۵ دریافت نسخه نهایی: ۷۹/۱۲/۲۲)

### چکیده

در این بررسی یک توصیف نظری از خواص ساختاری استاتیکی، ارتعاشی و گذار فاز ارائه شده است. بسامدهای فونونی بلور NaCl در دمای صفر و در مسیرهای تقارنی [۱۱۰، ۱۱۱ و ۱۱۰] محاسبه شده است. محاسبات ابتدا به ساکن با استفاده از تقریبی که تلفیقی از دو روش ثابتهای نیروی بین اتمی و فونون منجمد است، انجام شده است. هم چنین ثابتهای گرانش برای همه مدها در نقاط X و L از منطقه اول بریلوئن محاسبه شده اند. محاسبات ابتدا به ساکن بر اساس نظریه تابعی چگالی و شبه پتانسیل انجام گرفته است.

واژه‌های کلیدی: بسامدهای فونونی، نظریه تابعی چگالی، NaCl

### ۱. مقدمه

در اینجا نتایج مطالعه بلور NaCl، شامل چندین خاصیت ساختاری و دینامیکی را با استفاده از تقریب شبه پتانسیل در چهارچوب نظریه تابعی چگالی ارائه می‌کنیم. تقریب شبه پتانسیل به طور شگفت‌انگیزی برای تعیین مدول حجمی، فشار گذار فاز و تعیین بعضی بسامدهای فونونی قابل به کار بردن است [۱].

نظریه تابعی چگالی روش مناسبی را برای محاسبه برهمکنشهای بسیار پیچیده الکترون - الکترون فراهم می‌سازد به طوری که این نظریه به ما امکان می‌دهد تا یک مساله گاز الکترونی به شدت برهمکنشی را دقیقاً به مساله حرکت یک تک ذره در یک پتانسیل مؤثر تبدیل کنیم. معادلات تک‌ذره‌ای که از این روش به دست می‌آیند باید به صورت خودسازگار حل شوند. این معادلات به معادلات تک‌ذره کوهن - شم معروفند. تعداد معادلات تک ذره کوهن - شم برابر با تعداد

الکترونیهای بلور است که حل تمامی این معادلات غیرممکن است. با فرض تناوبی بودن بلور و اعمال قضیه بلوخ می‌توان محاسبات را به الکترونیهای درون یک یاخته بسط محدود کرد. مطابق با قضیه بلوخ، در یک بلور می‌توان هر تابع موج الکترونی را به صورت مجموعه‌ای از امواج تخت بسط داد [۲].

$$\Psi_{n,\vec{k}}[\vec{r}] = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} \exp [i (\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (1)$$

البته حالت‌های الکترونی تنها در مجموعه‌ای از نقاط  $\vec{K}$  که توسط شرایط مرزی اعمالی بر بلور تعیین می‌گردد مجاز می‌باشند. قضیه بلوخ مساله تعیین بی‌شمار حالت الکترونی را به محاسبه تعداد متناهی از این توابع حالت در بی‌نهایت نقطه  $\vec{K}$  تبدیل می‌کند. با استفاده از نظریه گروه‌ها و با توجه به تقارن بلور تعداد محدودی از نقاط  $\vec{K}$  در منطقه اول بریلوئن انتخاب می‌شود. چادری و همکارانش برای برخی از شبکه‌های بلوری بهترین

را می‌رساند [۵].

با برازش نتایج در نقاط (V,E) و یا به طور معادل (P,E) توسط معادلات حالت می‌توان خواص ساختاری را محاسبه کرد. ما معادله حالت برچ - مورناگان را برای برازش اطلاعات به دست آمده استفاده کرده‌ایم.

$$P = \frac{3}{4} B_0 (x^{-7} - x^{-5}) \left[ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) (x^{-2} - 1) \right]$$

$$X = \left[ V/V_0 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

که در آن  $B_0$  مدول حجمی و  $B'_0$  مشتق آن نسبت به فشار است. اعتبار این معادله تا فشارهایی که معادل  $V/V_0 = 0.6$  است برای گستره وسیعی از مواد تایید شده است [۵]. خواص ساختاری که با استفاده از این روش محاسبه کرده‌ایم همراه با نتایج تجربی و محاسبات دیگران [۶-۸] در جدول ۱ جمع‌آوری شده است.

با استفاده از معادلات حالت می‌توان نتایج را به محدوده فشارهای بالا برون‌یابی نمود. در شکل ۱ منحنیهای انرژی - حجم برای دو ساختار  $B_1$  (Rocksalt) و  $B_2$  (CsCl) تا فشارهای بسیار بالا برون‌یابی شده‌اند. همان گونه که مشاهده می‌شود در حجمهای کمتر از  $24 \text{ \AA}^3$  انرژی بلور در ساختار CsCl کمتر از انرژی ساختار سنگ نمک است بنابراین در محدوده این فشارها، گذار فاز مورد انتظار NaCl را می‌توان پیش‌بینی کرد. با رسم مماس مشترک برای دو منحنی در حوالی نقطه تقاطع می‌توان فشار گذار را به دست آورد.

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{419-416/458}{(34-18)} = 0.1588 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 25.4 \text{ GPa} \quad (3)$$

نسبت حجم یاخته قراردادی واحد در فشار گذار به حجم این یاخته در حالت تعادل عبارتست از:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{24/9}{37/64} \approx 0.66$$

که در محدوده اعتبار معادله حالت برچ - مورناگان واقع شده است (فشار گذار فاز تجربی برابر  $29 \text{ GPa}$  است [۹]).

نقاط  $\bar{K}$  را پیشنهاد کرده‌اند [۳].

محاسبات با استفاده از کد کامپیوتری CASTEP<sup>۱</sup> انجام شده است که جزئیات آن به تفصیل در مرجع [۱] بیان شده است. این کد شامل برنامه‌ای به نام متقارن‌سازی است، این برنامه با توجه به تقارن بلور بهترین نقاط  $\bar{K}$  را برای محاسبات الکترونی و انرژی ارایه می‌دهد. میزان خطا در انرژی کل را می‌توان با افزایش تعداد و دقت در انتخاب نقاط  $\bar{K}$  کاهش داد. هم‌چنین میزان همگرایی انرژی کل توسط افزایش چگالی نقاط  $\bar{K}$  بهتر می‌گردد.

برای بسط هر یک از توابع موج در اصل یک مجموعه بی‌نهایت از پایه‌های موج تخت لازم است البته ضرایب  $C_{n,\bar{K}+\bar{Q}}$  برای امواج تخت با انرژی جنبشی کوچک،  $\left| \bar{K} + \bar{Q} \right|$ ، دارای اهمیت بیشتری نسبت به امواج با انرژی جنبشی بزرگ هستند [۲]. بنابراین می‌توان از امواج تخت با انرژی بیش از حد معین (انرژی قطع) صرف‌نظر کرد. اساساً انرژی قطع بایستی تا حصول همگرایی در انرژی کل افزایش داده شود. با این وجود در مواردی که با تفاوت انرژی کل سروکار داریم خطای حاصل از انرژی قطع حذف می‌شود.

#### ۴. خواص ساختاری

محاسبات براساس تعیین انرژی ساختاری کل به صورت تابعی از حجم یا ثابت شبکه انجام می‌گیرد. در کار حاضر از شبه پتانسیل بهنجار - پایسته نوع کلایمن - بایلندر که با استفاده از روش کرکر تولید شده است استفاده کرده‌ایم [۴].

شبه پتانسیلها را معمولاً به صورت غیرموضعی تولید می‌کنند بدین معنی که علاوه بر وابستگی به مکان به اندازه حرکت زاویه‌ای نیز وابسته است. در این محاسبات به منظور مطالعه خواص دینامیکی بلور NaCl از شبه پتانسیل غیرموضعی برای اتم کلر و موضعی برای اتم سدیم استفاده می‌کنیم<sup>۲</sup>.

برای حصول همگرایی در چگالی بار و انرژی کل، انرژی قطع  $350$  الکترون‌ولت را در محاسبات خواص ساختاری و دینامیکی بلور NaCl به کار برده‌ایم. محاسبات به صورت خودسازگار با تعیین چگالی بار در  $4$  نقطه  $\bar{K}$  معادل با  $3 \times 3 \times 3$  نقطه در منطقه اول بریلوئن انجام شده است. برای حصول اطمینان از کافی بودن تعداد نقاط  $\bar{K}$ ، تعداد  $10$  نقطه که معادل  $4 \times 4 \times 4$  نقطه در ناحیه اول است را در نظر گرفتیم. ثابت ماندن انرژی کل نسبت به افزایش تعداد نقاط  $\bar{K}$  کافی بودن تعداد نقاط

۱ - Cambridge Serial Total Energy Package) از برنامه کامپیوتری موجود در دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده شده است.  
۲ - شبه پتانسیلها در دانشگاه صنعتی اصفهان تولید شده‌اند.

جدول ۱. خواص ساختاری بلور NaCl

الف) ساختار سنگ نمک

$E_c(B_1)-E_c(B_2)$	$p_j(\text{GPa})$	$B'$	$B_0(\text{GPa})$	$a(\text{Å})$	
۰/۴۱	۲۵/۴	۵/۰۱۷	۳۱/۱۴	۵/۳۲	کار حاضر
-	۲۱/۴	۵/۰	۲۸/۷	۵/۵۳۵	محاسبات دیگران <sup>b</sup>
-	۲۱/۴	۵/۰	۳۱/۴	۵/۴۷۲	محاسبات دیگران <sup>b</sup>
-	۲۹-۳۰	۴/۸۸	۲۷/۶	۵/۵۷۰۸	نتایج تجربی <sup>a</sup>

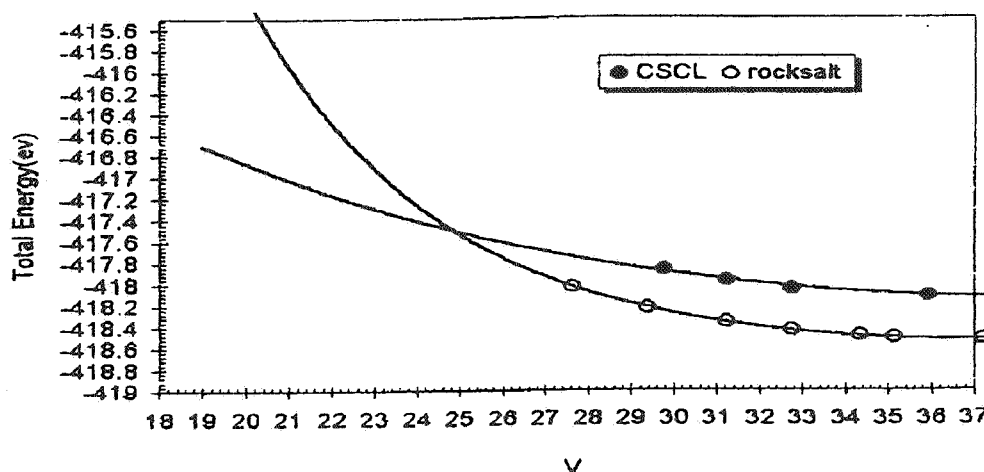
ب) ساختار CsCl

$B'$	$B_0(\text{GPa})$	$a(\text{Å})$	
۴/۷۷	۲۲/۴۲	۳/۳۹	کار حاضر
۴/۸۸	۳۴/۳	-	محاسبات دیگران <sup>b</sup>
۴/۶۲	۳۳/۰۳	۳/۳۱	محاسبات دیگران <sup>c</sup>

a. [۶]

b. [۷]

c. [۸]



شکل ۱. انرژی کل محاسبه شده به صورت تابعی از حجم برای دو فاز  $B_1$  و  $B_2$ ، دایره‌های توپر و توخالی نقاط محاسبه شده توسط ما و خطوط با استفاده از برازش نقاط توسط معادله حالت برچ - مورناگان به دست آمده است.

### ۳. خواص دینامیکی

به منظور رفع نواقص مربوط به دو روش ابتدا به ساکن فونون منجمد و ثابتهای نیروی بین اتمی، روشی را تحت عنوان ثابتهای نیروی مؤثر که در واقع تلفیقی از این دو روش می‌باشد را بر می‌گزینیم [۱۰ و ۱۱].  
توجه به این نکته حایز اهمیت است که در این روش فقط اتمهای درون ابریاخته در ماتریس ثابتهای نیروی وارد می‌شوند. ثابتهای نیروی جدید در واقع برهمکنش اتم  $K$  با اتم  $K'$  و تمام تصاویر آینه‌ای آن را شامل می‌شود. بنابراین مناسب است که این ثابتهای جدید را ثابتهای نیروی مؤثر بنامیم. در واقع با

در حضور یک مد ارتعاشی تقارن بلور کاهش می‌یابد و در نتیجه چگالی بار الکترونی تغییر می‌کند، به طوری که چگالی بار حاصله مربوط به حالت پایه سیستم بس - ذره‌ای نخواهد بود، لذا انرژی بلور افزایش می‌یابد. در اثر این افزایش و با توجه به قضیه هلمن - فایمن می‌توان نیروهای کوانتمی وارد بر اتمهای بلور را محاسبه کرد. نیروی کل روی هر اتم شامل دو بخش است؛ جمله اول سهم توزیع الکترونیهای ظرفیت و جمله دوم سهم سایر مغزهای یونی می‌باشد.

جدول ۲. بسامدهای فونونی محاسبه شده در جهتهای تقارنی ( $10^{13}$  rad/s)

$T_{\gamma A}$	$T_{\gamma O}$	LA	$T_{\gamma O}$	$T_{\gamma O}$	LO	$\frac{a}{2\pi}(q_x, q_y, q_z)$	مسیر
-	۰/۸۸	۲/۰۲۷۵	-	۳/۳۷۷	۴/۴۷	$(0 \ 0 \ \frac{1}{3})$	
-	۱/۲۳۱	۲/۷۹	-	۳/۴۳۹	۳/۹۶	$(0 \ 0 \ \frac{1}{2})$	[۰۰۱]
-	۱/۶۵۷	۲/۶۳	-	۳/۴۶	۳/۷۷	$(0 \ 0 \ 1)$	
۱/۲۶	۱/۰۲	۱/۹۳	۳/۰۱۸۷	۳/۲۵۷	۴/۶۹	$(\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0)$	
۱/۶۶	۱/۳۶۵	۲/۴۱	۲/۹۰	۳/۳۵	۴/۵۲	$(\frac{1}{3} \ \frac{1}{3} \ 0)$	[۱۱۰]
۲/۲۸۴	۱/۹۳	۳/۱۱	۲/۶۵۴	۳/۴۹۸	۳/۹۴۷	$(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0)$	
۱/۹۵	۲/۴۷	۲/۶	۳/۲۰	۳/۷۲	۳/۵۸	$(\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ 0)$	
-	۱/۲۰	۱/۹۹	-	۳/۰۴	۴/۶۹۹	$(\frac{1}{6} \ \frac{1}{6} \ \frac{1}{6})$	
-	۱/۷۵	۲/۸۶	-	۲/۹۶	۴/۵۷	$(\frac{1}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{3})$	[۱۱۱]
-	۲/۳۲	۳/۵۵	-	۲/۶۶	۴/۲۴	$(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$	

به واسطه جابجایی اتم  $\begin{bmatrix} L' \\ K \end{bmatrix}$  در راستای  $\nu$  می‌باشد. ما بسامدهای فونونی در مسیرهای تقارنی  $\Delta$ ،  $\Sigma$  و  $\Lambda$  را با استفاده از کد کامپیوتری CASTEP محاسبه نموده‌ایم که نتایج آن در جدول ۲ ارایه شده است [۵]. به منظور مقایسه، نتایج تجربی در دمای  $80\text{ K}$  در جدول ۳ ارایه شده است [۱۲]. در شکل ۲ نتایج به دست آمده با مقادیر تجربی ( $80\text{ K}$ ) [۱۲] و محاسبات دیگران ( $BSM^1$ ) [۱۳] مقایسه شده است.

اساس روشهای ابتدا به ساکن برای محاسبه بسامد فونونها بر تقریب هارمونیک استوار است که قادر نیست کلیه خواص گرمایی بلورها را پیش‌گویی کند. از طرف دیگر ظهور بخشی از جملات غیرهارمونیک را باید به انبساط گرمایی نسبت داد که در اثر آن ثابت تعادلی شبکه با مقدار آن در دمای صفر متفاوت است.

در تقریب شبه هارمونیک باز هم از جملات مرتبه سوم به بعد صرف‌نظر می‌شود ولی این بار ضرایب بسط که در واقع ثابتهای نیروی بین اتمی را تعریف می‌کنند به ازای ثابت تعادلی

بکارگیری این روش می‌توان ابریاخته را به صورت یک سیستم منزوی در نظر گرفت که اتمهای درون آن از طریق یک فنر با ثابتهای نیروی مؤثر ارتعاش می‌کنند.

نیروی وارد بر اتم  $K$  در ابریاخته  $L$  عبارت است از:

$$-m_K \frac{\partial^2 U_{\mu} \begin{bmatrix} L \\ K \end{bmatrix}}{\partial t^2} = \sum_{\nu} \sum_{L'=1}^N \sum_{K'} U_{\nu} \begin{bmatrix} L' \\ K' \end{bmatrix} \Phi_{\mu\nu} \begin{bmatrix} L & L' \\ K & K' \end{bmatrix} \quad (4)$$

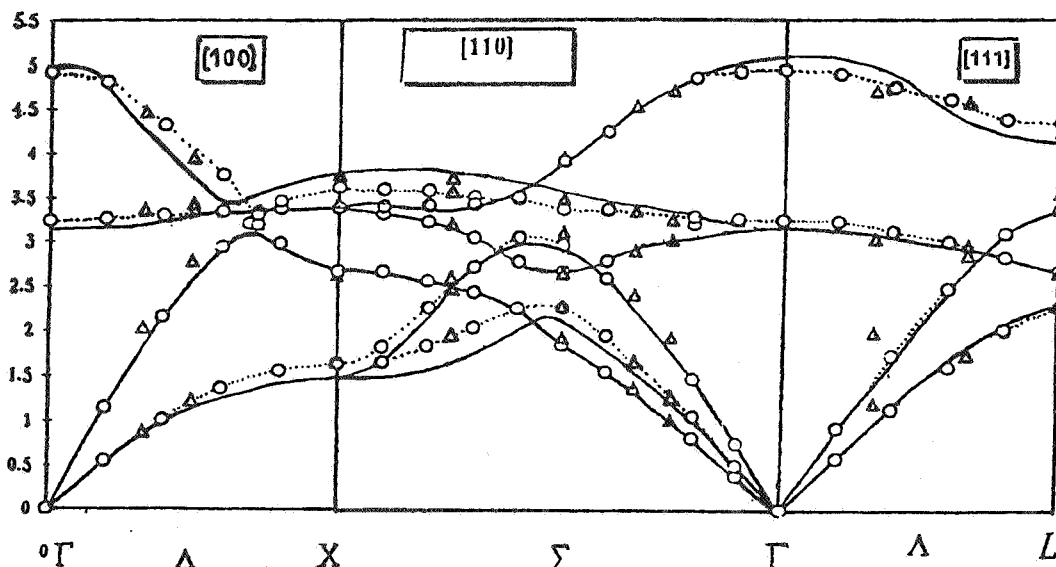
که در این رابطه کمیت

$$\Phi_{\mu\nu} \begin{bmatrix} L & L' \\ K & K' \end{bmatrix} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \Phi_{\mu\nu} \begin{bmatrix} L & L'+nN \\ K & K' \end{bmatrix} \quad (5)$$

ثابت نیروی مؤثر اعمال شده روی اتم  $\begin{bmatrix} L \\ K \end{bmatrix}$  در راستای  $\mu$

جدول 3. بسامدهای فونونی NaCl در دمای 80 K ( $10^{13}$  rad/s)

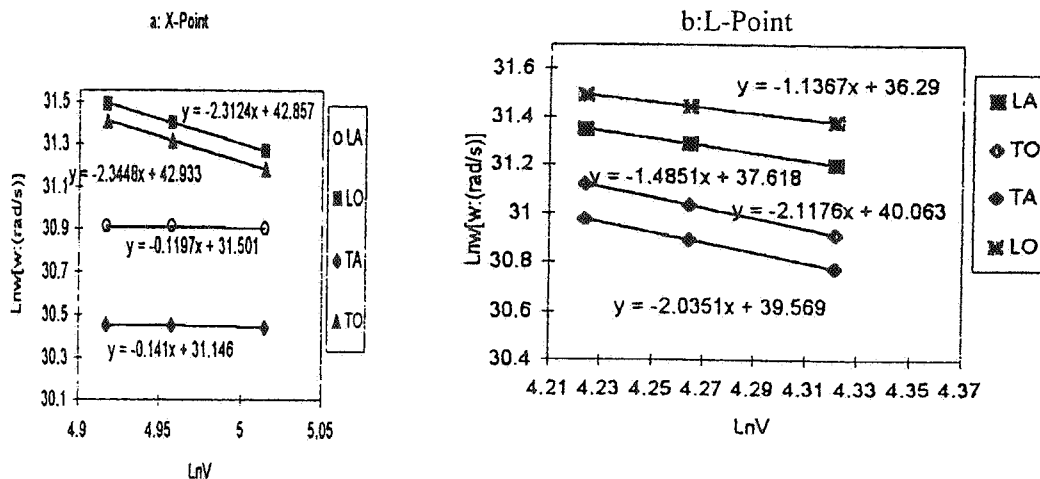
$T_{\gamma A}$	$T_{\gamma O}$	LA	$T_{\gamma O}$	$T_{\gamma O}$	LO	$\frac{a}{2\pi}(q_x, q_y, q_z)$	مسیر
-	0/541	1/14	-	3/26	4/80	0/2	[001]
-	0/999	2/15	-	3/31	4/32	0/4	
-	1/35	2/94	-	3/34	3/76	0/6	
-	-	3/19	-	-	-	0/7	
-	1/54	2/97	-	3/38	3/46	0/8	
-	1/64	2/67	-	3/39	3/62	1/0	
-	-	-	-	3/25	-	0/11/2	[110]
1/04	0/799	1/45	-	3/27	4/82	0/21/2	
1/93	1/53	2/58	-	3/36	4/23	0/47/2	
2/25	2/24	3/04	2/77	3/48	3/51	0/67/2	
1/82	2/56	2/26	3/23	3/58	3/46	0/87/2	
-	-	1/81	-	-	-	0/97/2	
1/64	2/68	1/64	3/39	3/62	3/39	1/07/2	
-	0/584	0/913	-	3/23	-	0/17/3	[111]
-	1/12	1/72	-	3/12	4/73	0/27/3	
-	1/60	2/48	-	3/00	4/58	0/37/3	
-	2/03	3/09	-	2/82	-	0/47/3	
-	2/27	3/36	-	2/68	4/33	0/57/3	



شکل 2. منحنی پاشندگی بلور NaCl. در این شکل مثلثها نتایج محاسبه شده توسط ما، دایره‌های توخالی نتایج تجربی و خطوط پر نتایج حاصل از روش BSM را نمایش می‌دهد.

جدول ۴. ثابتهای گرانشن محاسبه شده برای دو نقطه تقارنی X و L از منطقه اول بریلوئن

نقطه تقارنی	TA	LA	TO	LO
X	۰/۱۴۱	۰/۱۱۹۷	۲/۳۴۴۸	۲/۳۱۲۴
L	۲/۰۳۵۱	۱/۴۸۵۱	۲/۱۱۷۶	۱/۱۳۶۷



شکل ۳. منحنی تغییرات  $\text{Ln} w_s$  بر حسب  $\text{Ln} V$  (برای الف) نقطه X و (ب) نقطه L. خطوط با استفاده از برازش نتایج توسط چندجمله‌ای درجه یک به دست آمده است.

صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{\partial \text{Ln} \omega_s}{\partial \text{Ln} V} = -\gamma_s \quad (۸)$$

در شکل ۳ این نمودارها برای مدهای ارتعاشی بلور NaCl رسم شده است. همان گونه که انتظار می‌رود همه این نمودارها خطی هستند. شیب هر یک از این خطوط با علامت منفی مشخص کننده ثابت گرانشن برای مد مربوطه است. این ضرایب در جدول ۴ ارائه شده است.

#### ۴. نتیجه گیری

از آنجایی که محاسبات در چهارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب چگالی موضعی (LDA) صورت می‌گیرد [۱۴] و این تقریب با فرض تغییرات خیلی اندک در چگالی الکترونی سیستم به کار می‌رود و به نظر می‌رسد فقط در سیستمهایی همچون فلزات و نیمه رساناها قابل به کارگیری است اما محاسبات ما نشان می‌دهد که در سیستمهایی مثل جامدات یونی همانند NaCl که تغییرات شدید چگالی الکترونی وجود دارد نیز نتایج مربوط به بسامدهای فونونی را با کمی اختلاف نسبت به مقادیر تجربی به دست می‌دهد.

شبهه در دمای T محاسبه می‌شوند.

تاکید بر اهمیت بسیار زیاد ثابتهای گرانشن در وارد نمودن بخشی از اثرهای غیرهارمونیک، یکی از اهداف ما را در ارائه نظریه شبه هارمونیک تشکیل می‌دهد. به عنوان مثال با معلوم بودن این ضرایب می‌توان انبساط گرمایی،  $\epsilon$  و ضریب انبساط حجمی،  $\alpha_v(T)$  را با استفاده از:

$$\epsilon = \frac{B_0}{V_0} \sum_s \gamma_s \bar{E} [W_{s_0}] \quad (۶)$$

و

$$\alpha_v(T) = \left[ \frac{\partial E}{\partial T} \right]_p = \frac{B_0}{V_0} \sum_s \gamma_s C_{vs}(T) \quad (۷)$$

برآورد نمود.

در این روابط s مشخصات کامل یک مد معین یعنی  $(q, j)$  را نمادگذاری می‌کند.  $\gamma_s$  ثابت گرانشن،  $V_0$  و  $W_{s0}$  به ترتیب حجم و فرکانسهای فونونی در دمای صفر و  $B_0$  مدول حجمی می‌باشد.

به منظور بررسی اثرات فشار روی مدهای فونونی ما ثابتهای گرانشن را برای دو نقطه X و L محاسبه کرده‌ایم که به

نقطه X نسبت به مدهای اپتیکی نرمتر هستند و این حاکی از آن است که ثابتهای نیروی مؤثر برای این مدها ضعیفتر هستند. چون مقادیر تجربی برای ثابتهای گرانش در نقاط X و L وجود ندارد لذا ما این نتایج را به صورت پیش گویی ارایه کرده ایم.

#### قدردانی

لازم می دانیم از زحمات جناب آقای دکتر هادی اکبرزاده که در به ثمر رسیدن این تحقیق نقش مؤثری داشتند قدردانی کنیم.

همان گونه که در شکل ۲ دیده می شود توافق نتایج ابتدا به ساکن در این محاسبات با دیگر نتایج بسیار رضایت بخش است. انحراف جزئی نسبت به مقادیر تجربی را تا اندازه ای می توان به این واقعیت نسبت داد که محاسبات ما در دمای صفر انجام شده در حالی که نتایج تجربی در دمای غیر صفر به دست آمده است. همچنین استفاده از تقریب هارمونیک، تعداد محدود نقاط K در تقریب نمونه گیری نقاط K و انرژی قطع پایین را شاید بتوان از دیگر عوامل خطا دانست. همچنین شکل ۳ نشان می دهد که مدهای اکوستیکی در

#### مراجع

1. M C Payne, M P Teter, D C Allan, T A Arias & et. al., Rev. Mod. Phys., 64(1992) 1045.
2. N W Ashcroft and N D Mermin, "Solid State Physics", QC176A83, Holt, Rinehart and Winston (1976)
3. D J Chadi and M L Cohen, Phys. Rev. B8 (1973) 5747.
4. G P J Kerker, Phys. C 13 (1980) 1189.
5. م جمعیتی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه ارومیه (۱۳۷۷).
6. S Froyen and M L Cohen, Phys. Rev. B29 (1984) 3440.
7. J L Feldman and M J Mehl, Phys. Rev. B35 (1987) 6396.
8. H Akbarzadeh and A Roudgar, Iranian J. Science & Technology. Vol. 20, No. 4 (1996).
9. Y S Sorensen, J. Geophys. J. Res. 88 (1983) 3543.
10. M T Yin and M L Cohen, Phys. Rev. B26 (1982) 3259.
11. S Wei and M Y Chou, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2799.
12. G Raunio, L Almqvist and R. Stedman, Phys. Rev. 178 (1969) 1496.
13. V Nusslein and U Schroder, Phys. Status. Solid 21 (1967) 309.
14. J P Perdew and A Zunger, Phys. Rev. B23 (1981) 5048.