

# СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ $\text{RbMnX}_3$ ( $X — \text{F, Cl, Br}$ )

*В. И. Зиненко\*, Н. Г. Замкова, С. Н. Софронова*

*Институт физики им. Л. В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 27 ноября 2002 г.

В работе приводятся результаты неэмпирического расчета энергий трех политипов (кубический, двухслойный и шестислойный гексагональные) для кристаллов  $\text{RbMnX}_3$  ( $X — \text{F, Cl, Br}$ ). Расчет проведен в модели ионного кристалла с учетом деформируемости, дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов. Исследовано поведение этих кристаллов под действием гидростатического давления. Показано, что при нормальном давлении кристаллы  $\text{RbMnCl}_3$  и  $\text{RbMnBr}_3$  имеют шестислойную гексагональную структуру. При давлениях больших 11 кбар  $\text{RbMnCl}_3$  переходит в фазу с кубической структурой, а  $\text{RbMnBr}_3$  при давлениях больших 90 кбар — в фазу с двухслойной гексагональной структурой. Кристалл  $\text{RbMnF}_3$  при нормальных условиях имеет кубическую структуру и под действием давления фазовых превращений не испытывает. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с известными экспериментальными данными.

PACS: 61.50.-f

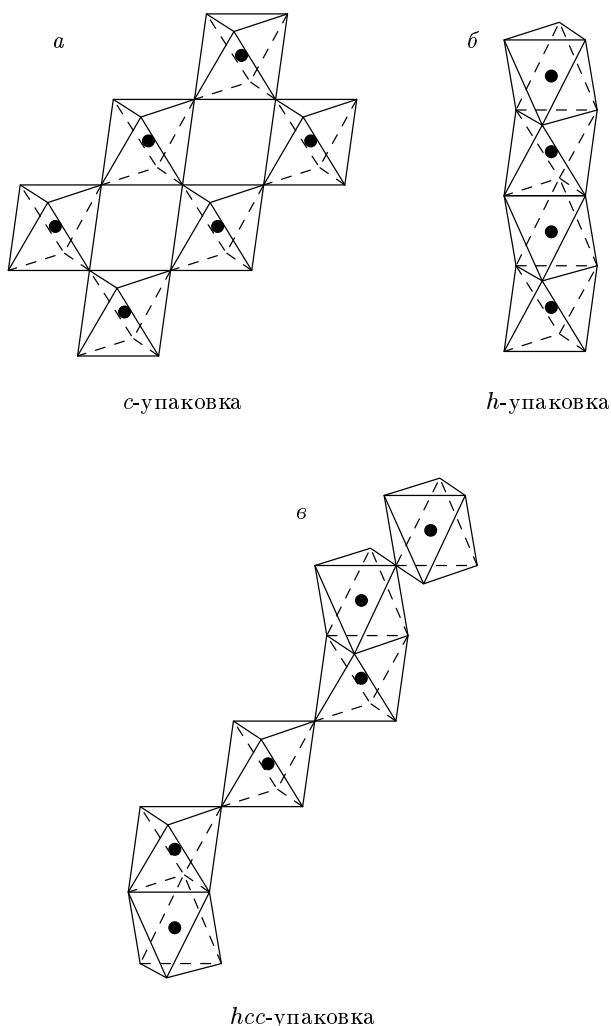
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $\text{RbMnX}_3$  ( $X — \text{F, Cl, Br}$ ) принадлежат к семейству перовскитоподобных кристаллов с общей формулой  $\text{ABX}_3$ . Структуры этих соединений можно представить как трехмерную упаковку ромбоэдрических слоев  $\text{AX}_3$ , где  $A$  — крупный катион,  $X$  — анион. Маленькие катионы  $B$  расположены между слоями и занимают центры октаэдров, образованных анионами. Упаковка слоев может быть кубической (рис. 1а), когда анионные октаэдры связаны углами, или гексагональной ( $h$ -упаковка) (рис. 1б, в), когда октаэдры соединены гранями. Большинство окисных соединений  $\text{ABO}_3$  кристаллизуется в структуре перовскита ( $c$ -упаковка), и эта структура, как и физические свойства этих веществ, достаточно хорошо изучены в многочисленных исследованиях, как экспериментальными, так и теоретическими, в том числе и *ab initio*, методами. В соединениях же, где  $X$  — галоген ( $\text{F, Cl, Br}$ ), могут реализоваться как  $c$ -упаковка, так и  $h$ -упаковка, а также смешанные  $ch$ -упаковки. Так,  $\text{RbMnF}_3$  имеет кубическую структуру перовскита, а  $\text{RbMnBr}_3$ ,

по-видимому, образует гексагональную структуру с двухслойной  $h$ -упаковкой. Кристалл  $\text{RbMnCl}_3$  также имеет гексагональную структуру, но уже с шестислойной упаковкой слоев  $\text{RbCl}_3$  (рис. 1в). Здесь пары октаэдров, соединенных гранями, связаны между собой через промежуточный октаэдр, соединенный с ними углами. Такая шестислойная упаковка называется *hcc*-упаковкой. Теоретические расчеты подобных гексагональных структур и физических свойств таких соединений практически отсутствуют из-за достаточно сложной структуры и большого числа атомов в элементарной ячейке.

С точки зрения модели жестких ионов образование гексагональных структур энергетически невыгодно, поскольку при  $h$ -упаковке слоев  $\text{AX}_3$  ионы  $B$  сильно сближаются, что приводит к проигрышу в энергии Маделунга. Однако следует заметить, что гексагональные упаковки образуются, как правило, в соединениях, где  $X$  — хорошо поляризуемый анион ( $\text{Cl, Br, I}$ ). Окружение некоторых ионов в гексагональных структурах нецентросимметрично, и, следовательно, при расчете энергии гексагональных структур необходимо учитывать энергию поляризации, возникающую за счет появления в таких струк-

\*E-mail: zvi@iph.krasn.ru



**Рис. 1.** Расположение октаэдров в различных поли-типах  $ABX_3$ : *a*) кубическая упаковка (структура перовскита), *б*) двухслойная гексагональная упаковка, *в*) шестислойная гексагональная упаковка

турах наведенных электрических моментов (дипольных, квадрупольных и т. д.). На важность учета энергии поляризации указывалось в работах [1–4], в которых исследовался ряд структур (флюорит, рутил, слоистые структуры и т. п.) в соединениях с общей формулой  $MX_2$ . В работе [1] показано, что экспериментально наблюдаемые структуры с симметрией ниже кубической стабилизируются только при учете в полной энергии кристалла вклада от энергии поляризации, связанной с появлением на ионах низкосимметричных структур наведенных дипольных моментов. Однако все короткодействующие взаимодействия в [1] записаны в параметрической форме и число параметров достаточно велико (от 6 до 10). В

работе [2] в рамках той же параметрической модели поляризуемых ионов [3] при исследовании различных фаз  $ZrO_2$  была также учтена энергия поляризации, обусловленная наведенными квадрупольными моментами, и показано, что в низкосимметричных структурах она играет существенную роль. Но параметризация энергии, связанной с квадрупольными, как отмечают и сами авторы работы [2], плохо обоснована.

Электростатические энергии решетки (энергия Маделунга и дипольная энергия) для пяти идеальных структур с различной последовательностью плотноупакованных слоев  $AX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I, O, S$ ) в соединениях  $ABX_3$  были вычислены в работе [4]. Авторы работы [4] предполагали одинаковую энергию короткодействующих сферически-симметричных ион-ионных взаимодействий в различных политипах и пренебрегали короткодействующими диполь-дипольными взаимодействиями. В [4] было получено, что в идеальных структурных политипах соединений  $ABX_3$  (включая и окисные соединения) наиболее стабильной структурой оказывается двухслойная гексагональная упаковка (*h*).

В настоящей работе в рамках беспараметрической обобщенной модели Гордона–Кима [5] проведен расчет энергетики различных политипов для кристаллов  $RbMnX_3$ , где  $X = F, Cl, Br$ . При расчете полной энергии этих кристаллов учитывалась энергия поляризации, обусловленная наведенными как дипольными, так и квадрупольными моментами. Модель и метод расчета изложены в разд. 2. В разд. 3 приведены результаты расчета полных энергий трех кристаллов, а в разд. 4 исследовано влияние гидростатического давления. И, наконец, в разд. 5 кратко приведены основные результаты работы.

## 2. МОДЕЛЬ. МЕТОД РАСЧЕТА

В модели Гордона–Кима для ионных кристаллов полная электронная плотность записывается как сумма электронных плотностей отдельных ионов, составляющих кристалл,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \tag{1}$$

Электронные плотности отдельных ионов рассчитываются с учетом кристаллического потенциала, аппроксимированного заряженной сферой Ватсона

$$V(r) = \begin{cases} -Z_{ion}/R_w, & r < R_w, \\ -Z_{ion}/r, & r > R_w. \end{cases} \tag{2}$$

Радиусы сфер Ватсона на отдельных ионах находились из условия минимума полной энергии кристалла.

В первоначальной модели Гордона–Кима электронная плотность ионов считалась сферически-симметричной, но, как отмечалось в [5], в реальном кристалле возможны искажения электронной плотности любой мультипольной симметрии. В [5] было предложено обобщение модели Гордона–Кима, позволяющее учитывать мультипольные искажения плотности любого порядка. Здесь мы учли дипольные и квадрупольные искажения электронной плотности

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{l=0}^2 \rho^{(l)}(\mathbf{r}), \\ \rho^{(l)}(\mathbf{r}) &= \sum_{m=-l}^l \rho^{(l)}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (3)$$

Парные взаимодействия вычисляются в рамках теории функционала плотности,

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}^{l'l} &= F \left\{ \rho_i^{(l)}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i) + \rho_j^{(l')}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - \\ &- F \left\{ \rho_i^{(l)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} - F \left\{ \rho_j^{(l')}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Полная энергия кристалла имеет вид

$$\begin{aligned} E &= E_0 + E_{d-d} + E_{q-q} + E_{d-q} + E_{self}, \\ E_0 &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_a} Z_i C_{ij}^{(0)} Z_j + \\ &+ \sum_{i,j=1}^{N_a} \Phi_{ij}^{(00)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \\ E_{d-d} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 d_i^\alpha \left( \frac{\delta_{ij}}{\alpha_i^d(V_i)} + \right. \\ &+ \left. \Phi_{ij,\alpha\beta}^{(11)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta}^{(2)} \right) d_j^\beta + \\ &+ \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha=1}^3 d_i^\alpha \left( \Phi_{ij,\alpha}^{(10)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha}^{(1)} Z_j \right), \quad (5) \\ E_{q-q} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta=1}^3 q_i^{\alpha\beta} \left[ \frac{\delta_{ij}}{\alpha_i^q(V_i)} - \right. \\ &- \frac{1}{36} \left( \Phi_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}^{(22)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - \right. \\ &\left. \left. - C_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} \right) q_j^{\gamma\delta} - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 q_i^{\alpha\beta} \left( \Phi_{ij,\alpha\beta}^{(20)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - \right. \\ &\left. - C_{ij,\alpha\beta}^{(2)} Z_j \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{d-q} &= -\frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^{N_a} \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^3 q_i^{\alpha\beta} \times \\ &\times \left( \Phi_{ij,\alpha\beta\gamma}^{(21)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta\gamma}^{(3)} \right) d_j^\gamma, \end{aligned}$$

где  $E_0$  — энергия взаимодействия сферически-симметричных ионов,  $E_{d-d}$ ,  $E_{q-q}$ ,  $E_{d-q}$  — соответственно, энергии, связанные с взаимодействием дипольных и квадрупольных моментов,  $C_{ij}^{(n)} = \nabla^n (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)^{-1}$  — дальнедействующая часть взаимодействий,  $E_{self} = \sum_{i=1}^{N_a} E_i^{ion}(V_i)$  — собственная энергия иона,  $N_a$  — число атомов в элементарной ячейке. При вычислении близкодействующих взаимодействий (4) для кинетической энергии использовано приближение Томаса–Ферми [6], а для обмен-корреляционной — приближение Хедина–Лундквиста [7]. Дальнедействующие взаимодействия  $C_{ij}^{(n)}$  рассчитывались методом Эвальда. Расчет иона проводился по программе Либермана [8]. Для вычисления дипольных  $\alpha^d$  и квадрупольных  $\alpha^q$  поляризуемостей и соответствующих компонент электронной плотности использовалось модифицированное уравнение Штенхеймера [9].

Дипольные  $d_i^\alpha$  и квадрупольные  $q_i^{\alpha\beta}$  моменты находились из условия минимума энергии по отношению к соответствующему моменту:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial d_i^\alpha} &= 0, \quad \frac{\partial E}{\partial q_i^{\alpha\beta}} = 0, \\ d_i^\alpha &= \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{\beta=1}^3 A_{ij}^{\alpha\beta} \times \\ &\times \sum_{k=1}^{N_a} \left( \Phi_{jk,\alpha\beta}^{(10)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|) - C_{jk,\beta}^{(1)} Z_k + \right. \\ &+ \left. q_i^{\alpha\beta} \left( \Phi_{ij,\alpha\beta\gamma}^{(21)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta\gamma}^{(3)} \right) \right), \quad (6) \\ q_i^{\alpha\beta} &= \frac{1}{6} \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{\gamma,\delta=1}^3 \tilde{B}_{ij}^{\alpha\beta,\gamma\delta} \times \\ &\times \sum_{k=1}^{N_a} \left( \Phi_{jk,\gamma\delta}^{(20)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|) - \right. \\ &\left. - C_{jk,\gamma\delta}^{(1)} Z_k + \tilde{A}_{jk,\gamma\delta} \right), \end{aligned}$$

$A_{ij}^{\alpha\beta}$  — элементы матрицы, обратной матрице диполь-дипольного взаимодействия в (5);

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{ij}^{\alpha\beta,\gamma\delta} &= \left[ \frac{\delta_{ij}}{\alpha_i^q(V_i)} - \right. \\ &- \frac{1}{36} \left( \Phi_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}^{(22)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} \right) + \\ &+ \sum_{\lambda,\mu=1}^3 \left( \Phi_{ij,\alpha\beta\lambda}^{(21)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha\beta\lambda}^{(3)} \right) \times \\ &\times A_{ij}^{\lambda\mu} \left( \Phi_{ij,\mu\gamma\delta}^{(21)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\mu\gamma\delta}^{(3)} \right) \left. \right]^{-1}, \\ \tilde{A}_{jk,\gamma\delta} &= \sum_{\lambda,\mu=1}^3 \left( \Phi_{ij,\lambda}^{(10)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\alpha}^{(1)} Z_j \right) \times \\ &\times A_{ij}^{\lambda\mu} \left( \Phi_{ij,\mu\gamma\delta}^{(21)}(V_i, V_j, |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) - C_{ij,\mu\gamma\delta}^{(3)} \right). \end{aligned}$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ

Как отмечалось во Введении, галогениды  $ABX_3$  могут иметь как кубическую, так и гексагональную структуры. Здесь мы ограничимся обсуждением трех типов структур — кубической со структурой перовскита (*c*-упаковка) и двумя гексагональными с двухслойной и шестислойной упаковками (соответственно *h*- и *hcc*-упаковки) — и вычислим энергии для трех кристаллов,  $RbMnF_3$ ,  $RbMnCl_3$  и  $RbMnBr_3$ , в этих структурах.

Кристалл  $RbMnF_3$  имеет структуру идеального перовскита с пространственной группой  $O_h^1$  и одной молекулой в элементарной ячейке [10]. В этой структуре координаты всех атомов в элементарной ячейке фиксированы:

A(Rb)	1( <i>b</i> )	1/2	1/2	1/2	
B(Mn)	1( <i>a</i> )	0	0	0	(7)
X	3( <i>c</i> )	1/2	0	0	

В  $RbMnBr_3$  имеется последовательность структурных фазовых переходов, и, как полагают авторы работы [11], во всех фазах структура кристалла имеет искаженную форму двухслойной гексагональной упаковки. Высокосимметричная гексагональная фаза с пространственной группой  $D_{6h}^4$  и с двумя молекулами в элементарной ячейке (рис. 1б) в этом кристалле вплоть до температур плавления, по-видимому, не наблюдается [11]. Положения всех катионов в двухслойной гексагональной упаковке фиксированы, а анионы имеют один свободный параметр:

A(Rb)	2( <i>c</i> )	2/3	1/3	1/4	
B(Mn)	2( <i>a</i> )	0	0	0	(8)
X	3( <i>h</i> )	<i>x</i>	2 <i>x</i>	1/4	

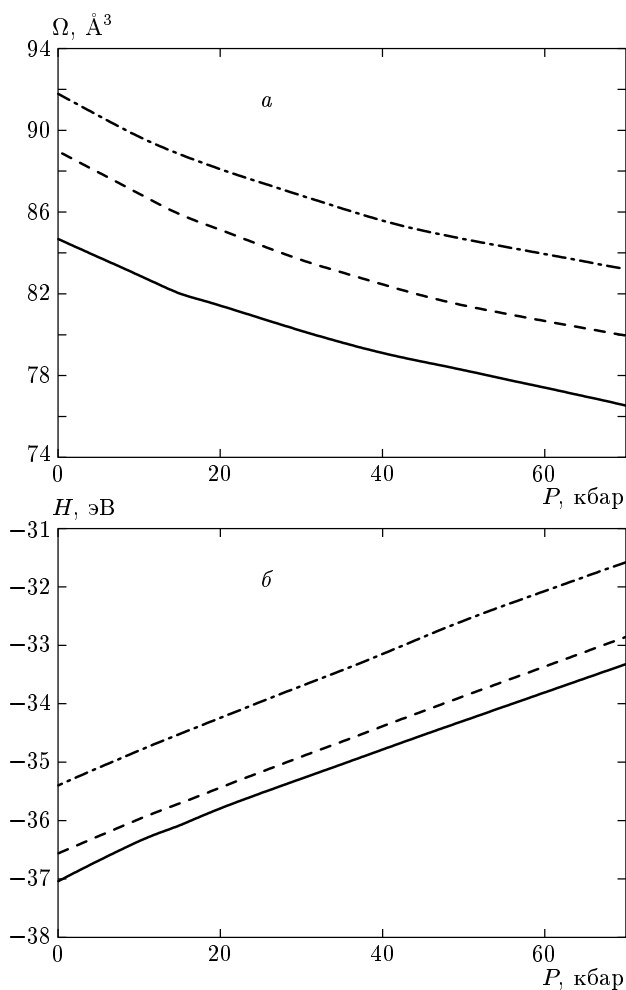
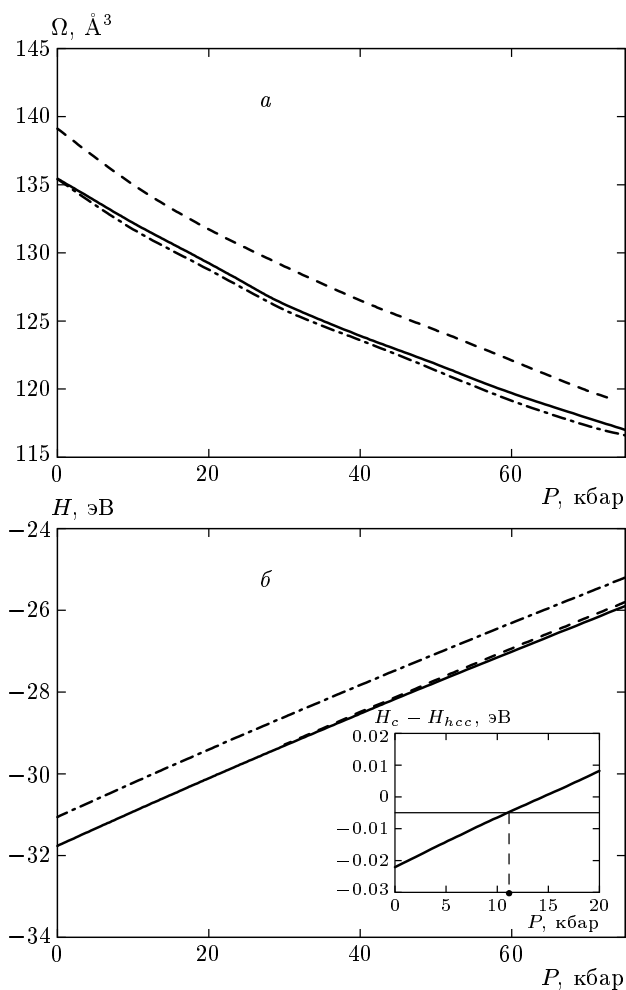


Рис. 2. Уравнение состояния (*a*) и зависимость энтальпии от давления (*б*) для кристалла  $RbMnF_3$ . Сплошная линия — кубическая структура, штриховая — шестислойная гексагональная, штрихпунктир — двухслойная гексагональная

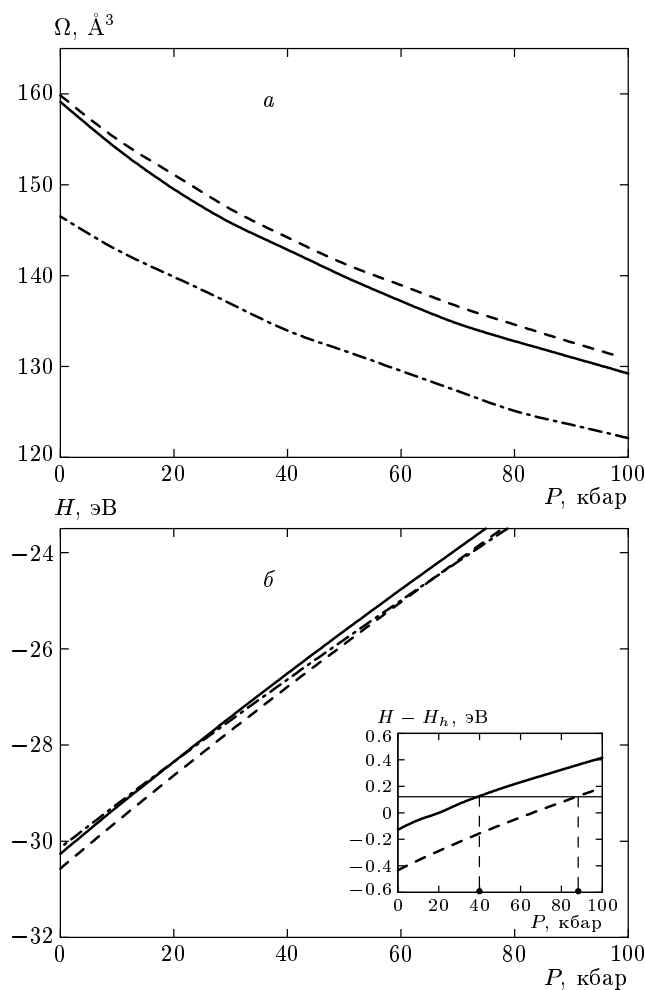
В идеальной структуре  $x = 1/6$ .

Кристалл  $RbMnCl_3$  имеет наиболее сложную из рассматриваемых здесь структур. В этом кристалле в высокосимметричной фазе реализуется шестислойная *hcc*-упаковка с шестью молекулами в элементарной ячейке [12]. Все ионы в этой структуре имеют по два кристаллографически неэквивалентных положения

$A_1(Rb_1)$	2( <i>b</i> )	0	0	1/4	
$A_2(Rb_2)$	4( <i>f</i> )	1/3	2/3	$z_1$	
$B_1(Mn_1)$	2( <i>a</i> )	0	0	0	
$B_2(Mn_2)$	4( <i>f</i> )	1/3	2/3	$z_2$	(9)
$X_1$	6( <i>h</i> )	$y_1$	2 <i>y</i> <sub>1</sub>	1/4	
$X_2$	12( <i>k</i> )	$y_2$	2 <i>y</i> <sub>2</sub>	$z_3$	



**Рис. 3.** Уравнение состояния (а) и зависимость энthalпии от давления (б) для кристалла RbMnCl<sub>3</sub>. Сплошная линия — кубическая структура, штриховая — шестислойная гексагональная, штрихпунктир — двухслойная гексагональная. На вставке показана зависимость от давления разности энthalпий шестислойной гексагональной и кубической структур



**Рис. 4.** Уравнение состояния (а) и зависимость энthalпии от давления (б) для кристалла RbMnBr<sub>3</sub>. Сплошная линия — кубическая структура, штриховая — шестислойная гексагональная, штрихпунктир — двухслойная гексагональная. На вставке показана зависимость от давления разности энthalпий кубической и двухслойной гексагональной (сплошная линия) и шестислойной и двухслойной гексагональной (штриховая линия) структур

Здесь уже имеются пять свободных параметров. В идеальной гексагональной структуре, т. е. в структуре, в которой анионы образуют правильные октаэдры, эти параметры принимают значения

$$z_1 = -1/12, \quad z_2 = 1/6, \quad z_3 = 1/12,$$

$$y_1 = 1/2, \quad y_2 = 1/6.$$

Обсудим сначала случай идеальных структур с плотноупакованными слоями MnX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br). В этом случае параметры элементарной ячейки a, b, c для рассматриваемых структур связаны между собой жесткими соотношениями:

c (кубический перовскит)

$$a_c = b = c = a_0\sqrt{2}$$

h (двухслойная гексагональная)

$$a_h = b = 2a_0, \quad c_h = 2a_0\sqrt{6}/3$$

hcc (шестислойная гексагональная)

$$a_h = b = 2a_0, \quad c_h = 2a_0\sqrt{6},$$

где a<sub>0</sub> — расстояние Rb–X (X = F, Cl, Br).

Полная энергия кристалла (5) минимизировалась по параметру ячейки кубической структуры и по радиусам сфер Ватсона для всех ионов. Эти

радиусы сфер Ватсона сохранялись и для гексагональных структур, и, таким образом, все вклады в полную энергию кристалла для разных структур вычислялись с одними значениями собственной энергии, сферически-симметричной электронной плотности, дипольной и квадрупольной поляризуемостями ионов. Значения радиусов сфер Ватсона, собственной энергии ионов, дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов для рассматриваемых кристаллов приведены в табл. 1. Вычисленные значения отдельных вкладов в полную энергию для трех рассматриваемых структур представлены в табл. 2.

Для всех трех кристаллов в идеальных структурах с плотноупакованными слоями энергетически более выгодной оказывается кубическая структура перовскита (*c*-упаковка), хотя разница между энергиями *c*-упаковки и двух- (*h*) и шестислойными (*hcc*) гексагональными упаковками (так же, как и между энергиями *h*- и *hcc*-структур) заметно уменьшается с увеличением радиуса и поляризуемости аниона.

Обсудим отдельные вклады в энергию кристалла для разных структур, представленные в табл. 2. Как видно в этой таблице, в гексагональных *h*- и *hcc*-упаковках имеется большой проигрыш в энергии Маделунга  $E^c$ . В то же время энергия короткодействующих взаимодействий сферической части электронной плотности ионов практически одинакова для обсуждаемых структур. Основную роль в стабилизации гексагональных структур играет поляризационная энергия, связанная с взаимодействием дипольных искажений электронной плотности ионов, находящихся в нецентросимметричных положениях в гексагональных структурах. Следует отметить, что если учитывать только дальнедействующий вклад парных взаимодействий  $E_{d-d}^c$  в энергию кристалла, то для кристаллов  $\text{RbMnCl}_3$  и  $\text{RbMnBr}_3$  наиболее выгодной оказывается гексагональная двухслойная упаковка. Структура перовскита для  $\text{RbMnF}_3$  остается более энергетически выгодной. Соответствующие энергии  $E' = E^c + E^s + E_{d-d}^c$  (см. табл. 2) имеют значения (в эВ):

$\text{RbMnF}_3$	$-36.8075(c)$ ,	$-36.2930(h)$ ,
		$-36.6488(hcc)$
$\text{RbMnCl}_3$	$-31.7615(c)$ ,	$-33.3508(h)$ ,
		$-32.3969(hcc)$
$\text{RbMnBr}_3$	$-30.2399(c)$ ,	$-32.0773(h)$ ,
		$-30.9984(hcc)$

Этот результат совпадает с выводами работы [4] (в [4] для фтористых соединений расчет проведен

с другими, чем в данной работе, значениями  $a_0$  и  $\alpha_d$  и получено, что *c*- и *h*-упаковки имеют почти одинаковую энергию). Однако, как это видно в табл. 2, суммарная поляризационная энергия диполь-дипольных взаимодействий  $E_{d-d}^c + E_{d-d}^s$  (важно отметить, что величина  $E_{d-d}^s$  включает в себя не только вклады парных короткодействующих взаимодействий, но и вклады от многочастичных взаимодействий, в том числе и дальнедействующих) существенно меньше, чем  $E_{d-d}^c$ . Связано это с тем, что создаваемые на находящемся в нецентросимметричном положении ионе дальнедействующее поле от точечных зарядов решетки и поле от протяженных зарядов ближайшего окружения этого иона противоположны по знаку и в значительной степени компенсируют друг друга. Вклад в полную энергию кристалла от взаимодействий, связанных с квадрупольными искажениями электронной плотности ионов, как это видно в табл. 2, мал по сравнению с диполь-дипольной энергией и примерно одинаков для всех рассматриваемых структур.

Обратимся теперь к реальным гексагональным структурам. В этом случае полная энергия кристалла (5) минимизировалась уже как по параметрам решетки, так и по всем свободным параметрам для соответствующей структуры. При этом радиусы сфер Ватсона, приведенные в табл. 1, сохранялись и для реальных гексагональных структур, так как наши расчеты показали, что при переходе от одной структуры к другой и при минимизации по параметрам решетки радиусы сфер Ватсона либо совсем не меняются, либо меняются незначительно, даже для шестислойной гексагональной структуры с двумя неэквивалентными положениями ионов.

В табл. 3 приведены рассчитанные параметры структур вместе со всеми известными нам экспериментальными данными. Теоретические параметры элементарной ячейки согласуются с экспериментальными данными в пределах от 1% до 8%. Наибольшее расхождение наблюдается в определении параметра  $c_h$  для гексагональных структур (6%–8%). Рассчитанные шестислойные гексагональные структуры более вытянуты вдоль оси  $z$  по сравнению с экспериментальными. В тех же пределах находится согласие рассчитанных координат ионов в элементарной ячейке с экспериментальными положениями, при этом тенденция в смещениях ионов та же, что и в эксперименте.

Вычисленные величины дипольных и квадрупольных моментов ионов для трех структур приведены в табл. 4. Следует отметить, что в гексагональных структурах полный дипольный мо-

**Таблица 1.** Значения радиусов сфер Ватсона, дипольной и квадрупольной поляризуемостей ионов и собственной энергии кристаллов RbMnX<sub>3</sub>

Кристалл		$R_w, \text{Å}$	$\alpha^d, \text{Å}^3$	$\alpha^q, \text{Å}^5$	$E_{self}, \text{эВ}$
RbMnF <sub>3</sub>	Rb	1.98	1.12	1.97	-120521.7921
	Mn	2.88	0.78	0.85	
	F	1.32	0.79	1.01	
RbMnCl <sub>3</sub>	Rb	1.75	1.14	2.02	-149971.5256
	Mn	2.22	0.84	0.96	
	Cl	1.39	3.12	7.52	
RbMnBr <sub>3</sub>	Rb	1.72	1.15	2.04	-324847.5789
	Mn	2.22	0.84	7.52	
	Br	2.18	4.25	12.22	

**Таблица 2.** Вычисленные значения (на одну молекулу) полных энергий  $E_{full} = E - E_{self}$  и отдельных вкладов ( $E^c$  — энергия Маделунга,  $E^s$  — энергия короткодействующих сферически-симметричных ион-ионных взаимодействий,  $E_{d-d}^c, E_{q-q}^c, E_{d-q}^c$  — соответственно энергии дальнедействующих диполь-дипольных, квадруполь-квадрупольных и квадруполь-дипольных взаимодействий, а  $E_{d-d}^s, E_{q-q}^s, E_{d-q}^s$  — соответственно короткодействующие части этих взаимодействий) для идеальных плотноупакованных структур

$E, \text{эВ}$	RbMnF <sub>3</sub> $a_0 = 3.11 \text{Å}$			RbMnCl <sub>3</sub> $a_0 = 3.63 \text{Å}$			RbMnBr <sub>3</sub> $a_0 = 3.85 \text{Å}$		
	$c$	$h$	$hcc$	$c$	$h$	$hcc$	$c$	$h$	$hcc$
$E^c$	-40.5623	-37.6163	-39.6310	-34.6722	-32.1426	-33.8919	-32.6861	-30.3322	-32.0129
$E^s$	3.7548	3.8042	3.7675	2.9107	2.8909	2.8898	2.4462	2.4549	2.4604
$E_{d-d}^c$	0.0	-2.4809	-0.7853	0.0	-4.0991	-1.3888	0.0	-4.2000	-1.4459
$E_{d-d}^s$	0.0	1.8489	0.6014	0.0	2.9942	1.0591	0.0	3.0232	1.0873
$E_{q-q}^c$	-0.2286	-0.1249	-0.1963	-0.6357	-0.2520	-0.5269	-0.7159	-0.2804	-0.5950
$E_{q-q}^s$	0.2146	0.1049	0.1803	0.6341	0.2409	0.5225	0.6952	0.2747	0.5850
$E_{d-q}^c$	0.0	-0.0697	-0.0211	0.0	-0.1791	-0.1318	0.0	-0.2020	-0.1706
$E_{d-q}^s$	0.0	0.0568	0.0185	0.0	0.1547	0.1247	0.0	0.1865	0.1692
$E_{full}$	-36.8215	-34.4770	-36.0660	-31.7631	-30.3921	-31.3433	-30.2606	-29.0753	-29.9197

мент элементарной ячейки равен нулю. Тензоры квадрупольных моментов были приведены к главным осям, два из трех главных значений независимы:  $q_{zz} = -(q_{xx} + q_{yy})$ . В кубической структуре  $q_{xx} = q_{yy} = -q_{zz}/2$ . С рассчитанными параметрами элементарной ячейки, координатами ионов и величинами дипольных и квадрупольных моментов были вычислены отдельные вклады и полная энергия для трех кристаллов в двух гексагональных структурах

и результаты представлены в табл. 5.

Как видно в табл. 5, в гексагональных структурах релаксация кристаллической решетки к равновесным значениям параметров элементарной ячейки и координат ионов в ней приводит к перераспределению величин разных вкладов в полную энергию кристалла и к еще более тонкому, по сравнению с идеальными упаковками, балансу между этими вкладами. В кристалле RbMnF<sub>3</sub> кубическая фа-

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек и координаты ионов в разных структурах

		RbMnF <sub>3</sub>	RbMnCl <sub>3</sub>	RbMnBr <sub>3</sub>
Кубическая				
$a_c$	Расчет	4.4	5.1	5.5
	Эксперимент [10]	4.2		
Двухслойная гексагональная				
$a_h$	Расчет	5.9	6.7	6.8
	Эксперимент [14]			7.5
$c_h$	Расчет	6.0	6.9	7.2
	Эксперимент [14]			6.6
$x/a_h$	Теория	0.1587	0.1727	0.1867
Шестислойная гексагональная				
$a_h$	Расчет	6.2	7.1	7.3
	Эксперимент [12]		7.1	
$c_h$	Расчет	15.7	19.0	20.8
	Эксперимент [12]		17.8	
$y_1/a_h$	Расчет	0.4880	0.5008	0.5088
	Эксперимент [12]		0.4928	
$y_2/a_h$	Расчет	0.1590	0.1456	0.1563
	Эксперимент [12]		0.1616	
$z_1/c_h$	Расчет	-0.1253	-0.1310	-0.133
	Эксперимент [12]		-0.0888	
$z_2/c_h$	Расчет	0.1510	0.1543	0.1376
	Эксперимент [12]		0.1603	
$z_3/c_h$	Расчет	0.0873	0.1000	0.106
	Эксперимент [12]		0.0820	

за со структурой перовскита, в соответствии с экспериментом [10], остается более выгодной по сравнению с неидеальными гексагональными структурами, хотя значения энергий последних (по сравнению с энергиями идеальных структур) значительно ближе к значению энергии кубической структуры.

В кристалле RbMnCl<sub>3</sub>, также в соответствии с экспериментом [12], наиболее стабильной оказывается структура с шестислойной *hcc*-упаковкой, хотя энергия кубической *c*-упаковки очень близка к энергии этой гексагональной структуры. Здесь необходимо отметить, что в данном расчете энергетическая выгодность шестислойной гексагональной структуры по сравнению с кубической структурой

перовскита обусловлена вкладами в полную энергию кристалла квадруполь-квадрупольных и квадруполь-дипольных взаимодействий. Поляризационной энергии, связанной с дипольными искажениями электронной плотности ионов, оказывается недостаточно для стабилизации гексагональной структуры в этом кристалле.

Дипольный вклад в полную энергию кристалла стабилизирует шестислойную гексагональную структуру в RbMnBr<sub>3</sub>. Энергия *hcc*-структуры в этом кристалле существенно ниже энергий *c*- и *h*-структур. Энергетическая выгодность шестислойной гексагональной структуры в кристалле RbMnBr<sub>3</sub> обусловлена двумя факторами:



Таблица 4. Величины дипольных и квадрупольных моментов ионов в разных структурах (в атомных единицах)

		RbMnF <sub>3</sub>	RbMnCl <sub>3</sub>	RbMnBr <sub>3</sub>
Кубическая				
$q_{zz}$	X	0.0745	0.068	-0.309
Двухслойная гексагональная				
$d$	Rb	0.00	0.00	0.00
	Mn	0.00	0.00	0.00
	X	0.191	0.620	0.965
$q_{xx}$	Rb	0.025	0.004	-0.016
	Mn	-0.030	-0.032	-0.033
	X	0.044	-0.247	-1.183
$q_{yy}$	Rb	0.025	0.004	-0.016
	Mn	-0.031	-0.034	-0.035
	X	-0.059	-0.125	0.031
Шестислойная гексагональная				
$d$	Rb <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.0
	Rb <sub>2</sub>	0.166	0.197	0.230
	Mn <sub>1</sub>	0.0	0.0	0.0
	Mn <sub>2</sub>	0.014	0.267	0.064
	X <sub>1</sub>	0.102	0.372	0.520
	X <sub>2</sub>	0.062	0.477	0.808
$q_{xx}$	Rb <sub>1</sub>	0.029	0.065	0.077
	Rb <sub>2</sub>	0.011	0.021	0.029
	Mn <sub>1</sub>	0.059	0.136	0.146
	Mn <sub>2</sub>	-0.024	-0.054	-0.056
	X <sub>1</sub>	0.006	-0.077	-0.361
	X <sub>2</sub>	-0.047	-0.318	0.299
$q_{yy}$	Rb <sub>1</sub>	0.028	0.065	0.077
	Rb <sub>2</sub>	0.011	0.021	0.029
	Mn <sub>1</sub>	0.059	0.136	0.146

во-первых, большая величина дипольной поляризуемости иона брома приводит к большему вкладу дипольной энергии по сравнению с таким вкладом в соединениях с фтором и хлором; во-вторых, смещения ионов в RbMnBr<sub>3</sub> таковы, что разница в энергиях Маделунга *c*- и *hcc*-структур в этом соединении существенно меньше, чем разница энергий Маделунга в соединении RbMnCl<sub>3</sub>.

Следует отметить, что в данном расчете для всех трех рассматриваемых кристаллов двухслойная гексагональная структура оказывается энергетически

невыгодной по сравнению как с кубической структурой перовскита, так и с гексагональной шестислойной структурой.

#### 4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Под действием гидростатического давления многие галогенные соединения АВХ<sub>3</sub> испытывают фазовые переходы между разными политипами, причем предпочтительно в структуры с большей долей ку-

**Таблица 5.** Вычисленные значения (на одну молекулу) полных энергий  $E_{full} = E - E_{self}$  и отдельных вкладов (обозначения те же, что и в табл. 2)

$E$ , эВ	RbMnF <sub>3</sub>			RbMnCl <sub>3</sub>			RbMnBr <sub>3</sub>		
	$c$	$h$	$hcc$	$c$	$h$	$hcc$	$c$	$h$	$hcc$
$E^c$	-40.5623	-39.1902	-40.3444	-34.6722	-32.6301	-33.8317	-32.6861	-29.0245	-31.3275
$E^s$	3.7548	5.0400	3.9007	2.9107	3.1097	2.8239	2.4462	1.9673	2.4971
$E_{d-d}^c$	0.0	-2.4313	-0.2443	0.0	-4.1234	-0.8318	0.0	-4.4966	-1.3753
$E_{d-d}^s$	0.0	2.0824	0.1405	0.0	2.8193	0.1261	0.0	1.8115	-0.1070
$E_{q-q}^c$	-0.2286	-0.1247	-0.2044	-0.6357	-0.1133	-0.4500	-0.7159	-0.03979	-0.4177
$E_{q-q}^s$	0.2146	0.1167	0.1870	0.6341	0.0778	0.4072	0.6952	-0.2429	0.2511
$E_{d-q}^c$	0.0	-0.0812	-0.0095	0.0	-0.1207	-0.0850	0.0	-0.1175	-0.1515
$E_{d-q}^s$	0.0	0.0748	0.0073	0.0	0.1046	0.0563	0.0	0.0061	0.0591
$E_{full}$	-36.8215	-34.5136	-36.5671	-31.7631	-30.8761	-31.7850	-30.2606	-30.1364	-30.5716

бически упакованных слоев [13]. Здесь мы приводим результаты вычисления энтальпии

$$H(\Omega) = (E(\Omega) - E_{self}) + P\Omega$$

( $E(\Omega)$  дается выражением (5),  $P$  — давление,  $\Omega$  — объем элементарной ячейки) для трех рассматриваемых кристаллов в разных структурах. Для получения уравнения состояния энтальпии  $H(\Omega)$  при заданном значении давления  $P$  минимизировалась по объему, при этом соотношение между параметрами элементарной ячейки  $c/a$  сохранялось при всех значениях давления. Уравнение состояния  $\Omega(P)$  и зависимость энтальпии  $H(P)$  показаны на рис. 2–4. Как видно на этих рисунках, поведение трех рассматриваемых кристаллов под действием гидростатического давления различно. В RbMnF<sub>3</sub> структура перовскита остается энергетически выгодной и при воздействии гидростатического давления. Кристалл RbMnCl<sub>3</sub> при давлениях больших 11 кбар переходит из фазы с шестислойной гексагональной упаковкой в фазу со структурой перовскита. Значение полученной в данном расчете величины давления  $P = 11$  кбар очень хорошо согласуется с экспериментальной величиной  $P = 7$  кбар [13]. Объем элементарной ячейки при переходе  $hcc \rightarrow c$  уменьшается и полученное в расчете при этом значение параметра элементарной ячейки кубической фазы  $a_0^{cal} = 5.094 \text{ \AA}$  также находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $a_0^{exp} = 5.058 \text{ \AA}$  [13].

Поведение кристаллов RbMnCl<sub>3</sub> и RbMnBr<sub>3</sub> под

действием гидростатического давления подтверждает высказываемое в литературе [10] утверждение о стабилизации под давлением фазы со структурой перовскита в галогенидах ABX<sub>3</sub>. Однако в случае кристалла RbMnBr<sub>3</sub> в данном расчете фаза со структурой перовскита не реализуется вплоть до давлений 100 кбар (рис. 4). Более того, как это видно на рис. 4, при  $P > 90$  кбар в этом кристалле энергетически более выгодной становится фаза с двухслойной гексагональной упаковкой. Экспериментальные исследования RbMnBr<sub>3</sub> под действием гидростатического давления нам неизвестны.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках беспараметрической модели ионного кристалла с учетом дипольной и квадрупольной поляризуемостей рассчитаны энергии трех структур: кубической ( $c$ -упаковка), двухслойной гексагональной ( $h$ -упаковка) и шестислойной гексагональной ( $hcc$ -упаковка) для кристаллов RbMnF<sub>3</sub>, RbMnCl<sub>3</sub> и RbMnBr<sub>3</sub> и исследовано поведение этих кристаллов под действием гидростатического давления.

Получено, что в кристалле RbMnF<sub>3</sub> и при нормальных условиях, и при воздействии давления стабильна фаза со структурой перовскита, причем энергия этой фазы существенно ниже энергий фаз с  $h$ - и  $hcc$ -упаковками.

В кристалле RbMnCl<sub>3</sub> при нормальных услови-

ях наиболее стабильной оказывается гексагональная *hcc*-структура, а при воздействии гидростатического давления этот кристалл переходит в фазу со структурой перовскита. Полученные в расчете величины давления фазового перехода и параметра элементарной ячейки находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Для кристалла  $\text{RbMnBr}_3$  мы не получили энергетическую выгодность двухслойной гексагональной структуры при нормальных условиях. Энергия шестислойной гексагональной структуры в наших расчетах всегда ниже, несмотря на то что энергия поляризации двухслойной гексагональной структуры дает больший отрицательный вклад в полную энергию кристалла, чем энергия поляризации в шестислойной гексагональной структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-«Енисей» (грант № 02-02-97707).

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wilson and P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 159 (1994).
2. M. Wilson, U. Schonberger, and M. W. Finnis, *Phys. Rev. B* **54**, 9147 (1996).
3. M. Wilson and P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2687 (1993).
4. J. W. Weenk and H. A. Harwig, *J. Phys. Chem. Sol.* **38**, 1055 (1977).
5. О. В. Иванов, Е. Г. Максимов, *ЖЭТФ* **108**, 1841 (1995).
6. L. H. Thomas, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926); E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
7. L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
8. D. A. Liberman, D. T. Cromer, and J. J. Waber, *Comput. Phys. Comm.* **2**, 107 (1971).
9. G. D. Mahan, *Phys. Rev. A* **22**, 1780 (1980).
10. H. P. Copla, E. G. Sieverts, and R. H. Van der Linde, *Physica* **51**, 573 (1971).
11. T. Kato, K. Machida, T. Ishii, and K. Iio, *Phys. Rev. B* **50**, 13039 (1994).
12. J. Goodyear, G. A. Steigmann, and E. M. Ali, *Acta Cryst. B* **33**, 256 (1977).
13. J. M. Longo and J. A. Kafalas, *J. Sol. St. Chem.* **3**, 429 (1971).
14. H. J. Seifert and E. Dan, *Z. Annorg. Allgem. Chem.* **391**, 302 (1972).