

# ОБЧИСЛЕННЯ ГУСТИНИ ФОНОННИХ СТАНІВ ДЛЯ КРИСТАЛУ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ З ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕПЛОЄМНОСТІ

В.М. Сабадос<sup>1</sup>, І.М. Різак<sup>2</sup>, О.І. Чобаль<sup>3</sup>, В.М. Різак<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Закарпатський державний університет, м. Ужгород, вул. Заньковецька, 89  
<sup>2</sup>Дніпропетровський національний університет, м. Дніпропетровськ, пров. Науковий, 5  
<sup>3</sup>Ужгородський національний університет, м. Ужгород, вул. Волошина, 54  
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

За допомогою розробленої МРІ - програми, яка базується на використанні метода регуляризації Тіхонова, обчислена густина фононних станів (ГФС) для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з температурної залежності теплоємності. Обчислена ГФС задовільно узгоджується з експериментально визначеною ГФС методом непружного некогерентного розсіювання нейтронів

## Вступ

Густина фононних станів (ГФС) є однією з важливих характеристик енергетичного спектру конденсованих систем і визначає не лише термодинамічні характеристики, пов'язані з ґратковою підсистемою кристалу, але й кінетичні ефекти [1]. Визначення ГФС з експерименту або шляхом прямого розрахунку є складною задачею і потребує унікальних експериментальних або розрахункових методик. Так експеримент для визначення ГФС вимагає використання ядерного реактора і є довготривалим та дорогим. Цей факт робить привабливою спробу реконструювати ГФС з температурної залежності термодинамічних параметрів матеріалу, зокрема, з температурної залежності теплоємності  $C(T)$  [2-6]. У цьому випадку ГФС є розв'язком інтегрального рівняння [7]:

$$C_v(T) = 3rNk \int_0^{\infty} g(\omega) K\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) d\omega, \quad (1),$$

де  $g(\omega)$  – ГФС,  $K(x) = \frac{x^2}{2\sinh^2(x/2)}$ ,  $\hbar$  – стала Планка,  $k$  – стала Больцмана,  $r$  –

число атомів в елементарній комірці,  $N$  – число Авогадро. Інтегрування ведеться по всім можливим частотам  $\omega$ . Рівняння (1) – це рівняння Фредгольма першого роду, яке, як відомо [8], є некоректною задачею. У роботі [5] показано, що розв'язання рівняння (1) є дуже складною задачею навіть для моделей кристалів в наближеннях Дебая та Енштейна. Запропоновані в роботах [2-6] методи обчислення ГФС на основі розв'язання інтегрального рівняння (1) залежать від додаткової апріорної інформації, яка у багатьох випадках є невідомою. В роботі [9] для розв'язання рівняння (1) ми розробили унікальний пакет програм, які реалізують метод регуляризації Тіхонова [8], а також на тестових прикладах, проведених для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , показали ефективність цих програм при знаходженні ГФС з температурної залежності теплоємності.

Метою даної роботи є обчислення ГФС для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з температурної залежності теплоємності за допомогою розроблених програм.

## Методика розрахунків

У методі регуляризації А.Н. Тіхонова як розв'язок береться функція, при якій досягає свого мінімального значення функціонал Тіхонова [8], який для інтегрального рівняння (1) матиме вигляд:

$$M_{\alpha}[g, C_{\delta}] = \int_{T_1}^{T_2} \int_a^b [K(T, \omega)g(\omega) - C_{\delta}(T)]^2 dT + \alpha \int_a^b [g^2(\omega) + [g'(\omega)]^2] d\omega, \quad (2)$$

де  $\alpha > 0$  – параметр регуляризації Тіхонова,  $C_{\delta}$  – експериментальні значення теплоємності, визначені із середньоквадратичною похибкою  $\delta$ .

Розглянемо функцію:

$$\rho(\alpha) = \int_{T_1}^{T_2} \int_a^b [K(T, \omega)g^{\alpha}(\omega) - C_{\delta}(T)]^2 dT, \quad (3)$$

де  $g^{\alpha}(\omega)$  – функція, яка реалізує мінімум функціоналу (3) при фіксованому значенні  $\alpha$ ,  $\rho(\alpha)$  – квадрат середньоквадратичної похибки. Параметр  $\alpha$  вибираємо за описаним в роботі [8] принципом нев'язки, згідно якого параметр знаходиться із рівняння:

$$\rho(\alpha) = \delta^2. \quad (4)$$

В роботі [8] показано, що саме при такому виборі параметра  $\alpha$  функція  $g^{\alpha}$  реалізує мінімум функціоналу (3) в класі функцій, які задовольняють умову:

$$\int_{T_1}^{T_2} \int_a^b [K(T, \omega)g(\omega) - C_{\delta}(T)]^2 dT \leq \delta^2$$

Для визначення екстремалі функціоналу (3) при фіксованому значенні параметра  $\alpha$  ми використали алгоритм розв'язання системи рівнянь, яка апроксимує інтегродиференціальне рівняння

$$\begin{cases} A^* Ag + \alpha Cg = A^* C_{\delta}, \\ g(a) = 0, g(b) = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Дане рівняння Ейлера отримується із умови мінімуму функціоналу  $M_{\alpha}[g, C_{\delta}]$ . Тут  $A$  – матриця оператора, яка апроксимує інтегральний оператор в рівнянні (1),  $A^*$  – транспонована матриця,  $Cg$  – апроксимує стабілізатор  $\Omega[g]$ .

Для реалізації методу Тіхонова була створена програма в середовищі MathCAD 13 [9]. Для підвищення точності визначення ГФС даний алгоритм був реалізований також у вигляді паралельної MPI - програми [9], написаної на мові C з використанням MPI – системи паралельного програмування з передачею повідомлень, що дозволяє створювати ефективні, надійні і портативні паралельні програми високого рівня [11].

### Результати розрахунку та їх обговорення

Для того, щоб впевнитись в тому, що розроблені програми добре обчислюють значення ГФС при точно заданій  $C_v(T)$ , підставимо в рівняння (1) ГФС кристалу  $Sn_2P_2S_6$ , яка була знайдена методом непружного некогерентного розсіювання нейтронів [10]. Використовуючи тепер квадратурні формули Сімпсона, знайдемо “ідеальні” значення теплоємності  $C_{ideal}(T)$  (рис.1.).

Результати тестових розрахунків створеної MathCAD - програми підтвердили, що із збільшенням порядку матриці  $A$  точність розв'язку збільшується – це пояснюється кращою апроксимацією інтегралу (1) квадратурними формулами. На рис.2 показані результати MathCAD - програми, коли порядок матриці  $A$  рівний 4900, який є максимально допустимий для MathCAD 13. Тут, як експериментальні значення теплоємності, ми брали значення  $C_{ideal}(T)$ . Як бачимо, результати обчислення ГФС отримані за розробленою програмою добре узгоджуються з реальними при “ідеально” визначеній теплоємності  $C_{ideal}(T)$ . Тим не менше з рис.2 ми бачимо і суттєві розходження між графіками: на кінцях проміжку  $[a, b]$

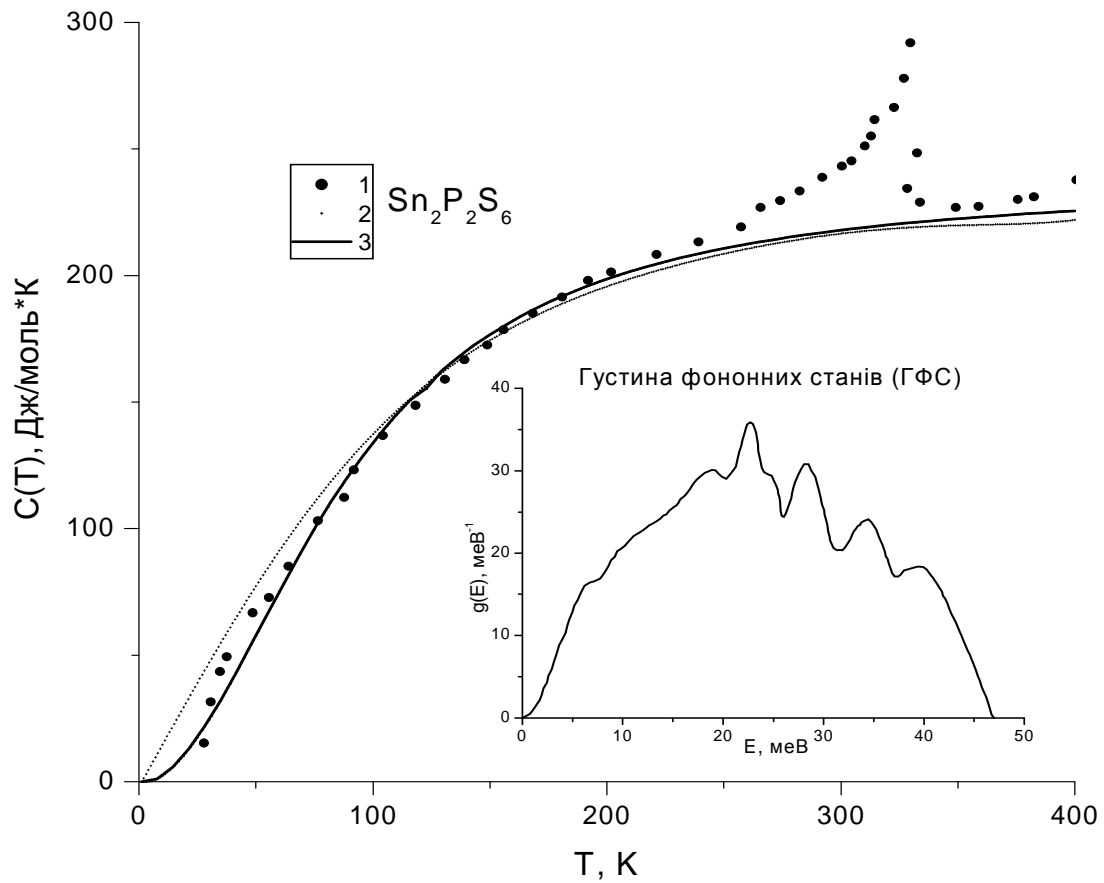


Рис.1. Теплоємність кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : 1 – експериментальні значення  $C_p(T)$ . 2 – ab initio розрахунок в кластерному наближенні. На вкладці ГФС кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , знайдена методом непружного некогерентного розсіювання нейтронів.); 3 – теплоємність (“ідеальні” значення теплоємності), обчислена за допомогою ГФС

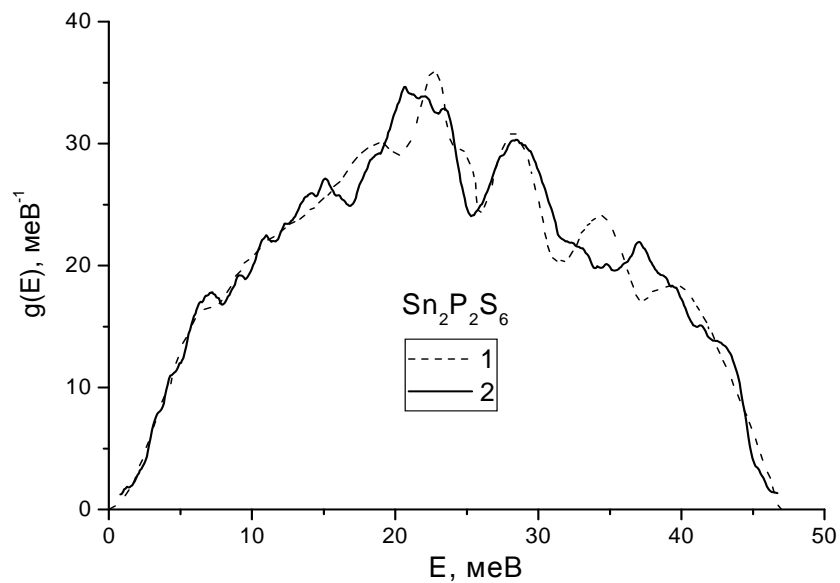


Рис.2. ГФС для кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . 1– експериментальна крива. 2 – результат обчислення ГФС за допомогою MathCAD – програми.

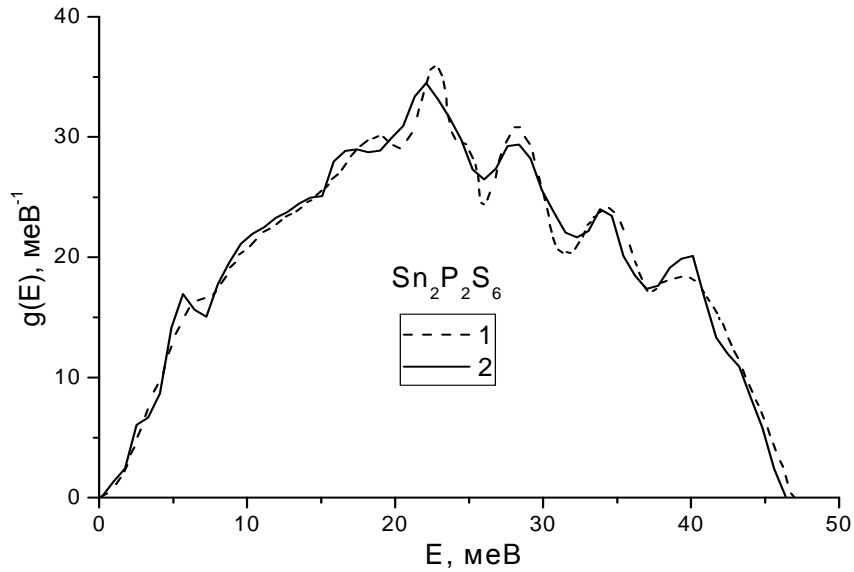


Рис.3. ГФС для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : 1 – експериментальна крива, 2 – результат обчислення ГФС за допомогою паралельної MPI - програми.

обчислена ГФС не приймає нульові значення; максимальне відхилення обчислених значень ГФС від експериментальних становить  $4 \text{ meV}^{-1}$ . Результати обчислення MPI - програми показано на рис.3. Тут, як і в попередньому випадку, вхідними даними були значення  $C_{ideal}(T)$ . З рис.3 видно, що значення ГФС, які обчислені за розробленою MPI - програмою, майже співпадають з реальними при “ідеально” визначеній теплоємності  $C_{ideal}(T)$ : тут, на відміну від результатів MathCAD - програми, на кінцях проміжку  $[a,b]$  обчислена ГФС приймає нульові значення, а максимальне відхилення становить приблизно  $2 \text{ meV}^{-1}$ .

Проведемо тепер обчислення ГФС з реальних експериментальних значень теплоємності кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при сталому тиску  $C_p(T)$ , відносна похибка визначення яких становить 1%. Як бачимо, абсолютні значення експериментально визначеної теплоємності  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$   $C_p(T)$  [10] добре узгоджується з  $C_{ideal}(T)$  при низьких температурах ( $T < 220 \text{ K}$ ), розрахованими із рівняння (1) за ГФС. Для обчислення гармонічної складової  $C_v(T)$  з  $C_p(T)$  використовувалась формула [12]:

$$C_v(T) = C_p(T) - V\beta^2 B_T T - \Delta C_v(T) - C_v^{ang}(T) - C_{el}(T), \quad (6)$$

де  $V$  – експериментальні значення молярного об’єма;  $\beta$  – ізобаричний коефіцієнт об’ємного термічного розширення;  $B_T$  – ізотермічний модуль всебічного стиснення;  $\Delta C_v(T)$  – похибка приведення теплоємності при постійному об’ємі  $C_v(T)$ , яка відповідає об’єму  $V(T)$  до значень при фіксованому об’ємі  $V(0)$ ;  $C_v^{ang}(T)$  – ангармонічна складова теплоємності кристала при постійному об’ємі;  $C_{el}(T)$  – електронна складова. Як показали наші розрахунки, всі ці складові при температурах ( $25 - 220 \text{ K}$ ) не перевищують в сумі 0.1%. Наявність фазового переходу ( $337 \text{ K}$ ) ускладнює обчислення гармонічної складової теплоємності при  $T > 220 \text{ K}$ . Тому нами проведено *ab initio* розрахунки питомої теплоємності кластера  $\text{Sn}_{56}\text{P}_{56}\text{S}_{168}$  з використанням програмного комплексу GAMESS [13] та методу статистичної термодинаміки в наближенні „жорсткий ротатор-гармонічний осцилятор”.

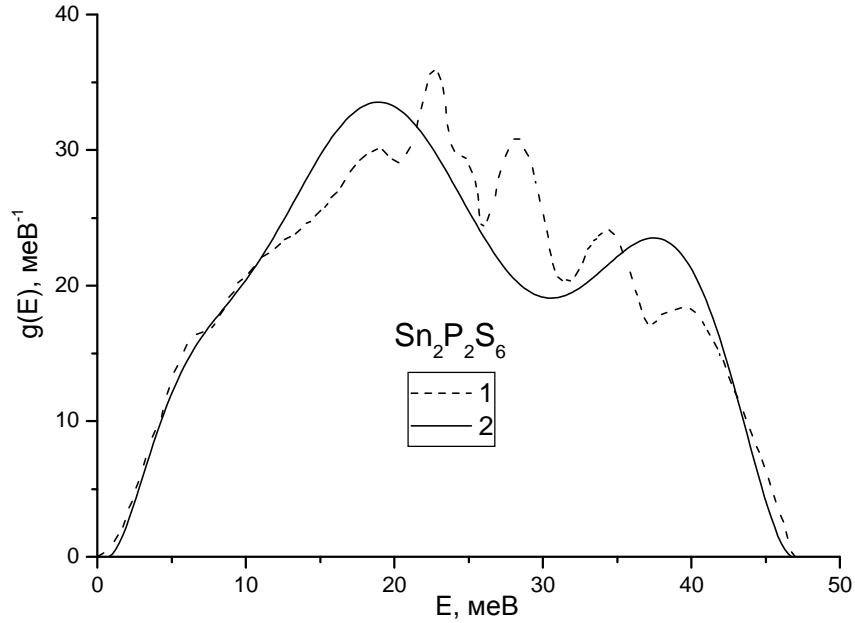


Рис.4. ГФС для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : 1 – експеримент, 2 – результат обчислення ГФС з  $C_v$  за допомогою паралельної MPI - програми.

Методику розрахунку енергії та конструювання кластерів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  описано в роботі [14]. Як видно з рис.1.,  $C_{\text{ідеал}}(T)$  практично співпадають з теплоємністю, яка розрахована із перших принципів. Найявні розбіжності в значеннях теплоємності при низьких температурах можна пояснити використанням кластерного наближення, а саме надлишковою теплоємністю кластера за рахунок додаткового вкладу поверхневих мод у фононний спектр кластера. На рис.4 показано результати обчислення (ГФС) з  $C_v'(T)$  за допомогою MPI - програми. Тут як  $C_v'(T)$  взято екстрапольовані дані  $C_v(T)$ , розраховані за формулою (6) при  $T < 220$  К і теплоємність, яка розрахована із перших принципів при  $T > 220$  К. Як бачимо, ГФС обчислена з температурної залежності теплоємності задовільно узгоджується з ГФС, знайденою методом непружного некогерентного розсіювання нейтронів, тобто наші розрахунки непогано відтворюють основні характеристики ГФС.

### Висновки

В роботі обчислено ГФС для кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з температурної залежності теплоємності за допомогою паралельної MPI - програми. Обчислені значення задовільно узгоджуються з експериментально визначеною ГФС методом непружного некогерентного розсіювання нейтронів. Розроблений пакет програм можна застосовувати для обчислення ГФС з  $C(T)$  конденсованих систем.

### Подяка

Автори висловлюють вдячність член-кореспонденту НАН України Морозову А.О., а також директору інституту ім. Глушкова, академіку НАН України Сергієнку І.В. за сприяння та допомогу при проведенні розрахунків на кластері ІК НАН України.

## Література

1. Райсленд Дж. Физика фононов. – М.: Мир, 1975.
2. Grayson-Smith H., Stanley J., J. Chem. Phys., 18, 236 (1950).
3. Lifshitz I.M., Sov. Phys JETP, 26, 557 (1954).
4. Loram J.W., J. Phys. C: Solid State Phys., 19, 6113 (1986).
5. Regan S.E., Morgan G.J., J. Phys.: Condens. Matter, 4, 195 (1992).
6. Rizak V.M., Rizak I.M., Lendel O.I. and Maslyuk V.V. Phonon Density of states reconstruction of the temperature dependence of the heat capacity ferroelectrics  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}(\text{S})_6$ . Ferroelectrics, 2002, Vol. 270, P. 369-374.
7. Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки. – М.: Мир, 1986.
8. Тихонов А.Н., Арсенин В.Д. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979.
9. Сабадос В.М., Різак В.М., Різак І.М. Обчислення густини фононних станів для кристалів з  $C_V(T)$  методом регуляризації Тихонова: на прикладі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.– 2008.– №23. – С.134-140.
10. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-, термоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород: Закарпаття, 1999.
11. Корнеев В.Д. Параллельное программирование в MPI. – Новосибирск: ИВМиМГ СО РАН, 2002.
12. Г.Лейбфрид, В.Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. – Иностран. лит., М. 1963.
13. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system// J. Comput. Chem.– 1993.– V. 14.– P. 1347-1363.
14. Різак І.М., Чобаль О.І., Різак В.М. Ab initio розрахунки електронних і коливальних спектрів сегнетоелектричних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.– 2007.– №19. – С.26-31.

## PHONON DENSITY OF STATES CALCULATION OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTAL FROM THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF HEAT CAPACITY

V.M. Sabadosh <sup>1</sup>, I.M. Rizak <sup>2</sup>, O.I.Chobal <sup>3</sup>, V.M. Rizak <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Transcarpathian State University, Uzhhorod, Ukraine

<sup>2</sup>Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine

<sup>3</sup>Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine,

e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

Calculation of phonon density of states (PDS) of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal from temperature dependence of heat capacity using created MPI-program which is founded on the Tikhonov method of regularization has been realized. Computed PDS of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal satisfactorily concur with PDS which are calculated with the help of incoherent inelastic neutron scattering technique.