

# СТРУКТУРА, ДИНАМИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Hg}_2\text{F}_2$

Е. М. Рогинский<sup>а</sup>, Ю. Ф. Марков<sup>а</sup>, А. И. Лебедев<sup>б\*</sup>

<sup>а</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия

<sup>б</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования,  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 октября 2018 г.,  
после переработки 22 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 28 ноября 2018 г.

Экспериментально и теоретически в рамках теории функционала плотности изучена структура кристалла  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ . Рентгеноструктурные исследования позволили установить пространственную группу кристалла ( $I4/mmm$ ), а сопоставление экспериментально полученных рамановских спектров этих кристаллов с теоретическими позволило найти и однозначно идентифицировать все линии в спектре. Проведен анализ устойчивости фазы  $I4/mmm$  в широком интервале одноосных и гидростатических давлений. Показано, что при одноосном сжатии кристалла вдоль оси четвертого порядка при  $P_c = 8$  ГПа в нем происходит фазовый переход в структуру  $Cmcm$ , а гидростатическое сжатие до  $P_c = 9$  ГПа приводит к ранее не известному фазовому переходу в фазу  $Cmca$ . Расчеты кубической нелинейной восприимчивости  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  предсказывают гигантское значение этой величины.

DOI: 10.1134/S0044451019050092

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) являются яркими представителями квазимолекулярных кристаллов. С точки зрения практического применения эти кристаллы представляют значительный интерес. Так, например, иодид одновалентной ртути характеризуется рекордно низкой среди твердых тел скоростью поперечного звука ( $V_{110}^{110} = 254$  м/с), рекордно высокими двулучепреломлением  $\Delta n = +1.5$  и константой акустооптического взаимодействия ( $M_2 = 4284 \cdot 10^{-18}$  ед. СГС для поперечной акустической (ТА) волны) [1]. Эти кристаллы находят применение в технике как активные элементы акустооптических фильтров, акустических линий задержки, поляризаторов, модуляторов, дефлекторов и др.

Галогениды одновалентной ртути обладают простой кристаллической структурой. Она построена из слабо связанных друг с другом линейных мо-

лекул  $\text{Hal-Hg-Hg-Hal}$ , линейные цепочки которых формируют кристалл с пространственной группой  $I4/mmm$ . В этих кристаллах наблюдаются ярко выраженные эффекты фазовых переходов (ФП), и поэтому они являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов.

Так, при температуре фазового перехода  $T_c = 186$  К в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и при  $T_c = 144$  К в  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  происходят несобственные сегнетоэластические ФП из тетрагональной фазы в ромбическую фазу  $Cmcm$ , индуцированные конденсацией мягкой ТА-ветви в  $X$ -точке на границе зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы. При  $T \leq T_c$  переходы сопровождаются удвоением элементарной ячейки,  $X \rightarrow \Gamma$ -«перебросом» в ЗБ, появлением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [2, 3]. В кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  фазовый переход удалось наблюдать лишь при высоком гидростатическом сжатии ( $P_c = 9$  кбар при  $T = 293$  К) [4].

Однако в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  наблюдать фазовый переход до сих пор никому не удавалось. Более того, даже вопрос о симметрии решетки (кубическая,

\* E-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

тетрагональная, моноклинная) до сих пор является предметом обсуждения (см., например, работу [5]). Возможно, что такая неоднозначность связана со сложной фазовой диаграммой и сложным синтезом этого соединения, когда в нем могут присутствовать  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HgO}$  и другие примеси.

Эта неоднозначность побудила нас провести ряд расчетов *ab initio* с целью установить симметрию основного состояния  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  и его устойчивость при различных давлениях, как гидростатических, так и одноосных. Правильность теоретического анализа была подтверждена экспериментально спектроскопическими и рентгеноструктурными методами. Выбор удачной теоретической модели позволил рассчитать нелинейные оптические свойства этого соединения. Оказалось, что величина кубической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  в этих кристаллах в несколько раз превосходит  $\chi^{(3)}$  таких хорошо известных и используемых в технике кристаллов, как  $\text{TeO}_2$ .

Стоит отметить, что ранее уже предпринималась попытка описания электронной структуры аналога нашего кристалла —  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  — в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов [6]. В этой работе было показано, что для корректного описания фононного спектра с использованием гибридных функционалов, а также при использовании обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) необходим учет дисперсионных поправок к функционалу полной энергии, с помощью которых учитывается ван-дер-ваальсово взаимодействие [7]. Однако, как будет показано в нашей работе, фононный спектр (в том числе и в граничных точках ЗБ) вполне успешно можно описать и в рамках приближения локальной плотности (local density approximation, LDA) без использования этих полуэмпирических поправок. Похожая ситуация наблюдается во многих слоистых структурах, например в гексагональном нитриде бора *h*-BN [8]. Несмотря на то что LDA является одним из самых простых приближений, оно гораздо точнее предсказывает межслоевое расстояние в *h*-BN по сравнению с GGA даже при учете дисперсионных поправок (в LDA межслоевое расстояние недооценено, тогда как при использовании GGA с дисперсионными поправками оно сильно переоценено) [9, 10]. При использовании дисперсионных поправок желательно использовать функционалы, специально сконструированные для этих целей (см., например, работу [11]). В частности, в настоящее время большое распространение получил подход DFT-D3 [12], в котором дисперсионные коэффициенты  $C_6$  зависят от гео-

метрии ближайшего окружения. Приближение LDA хорошо предсказывает геометрию структуры, в которой важную роль играют межмолекулярные взаимодействия, однако в этом подходе сильно переоценено корреляционное слагаемое в полной энергии [13], что является одной из причин недооценки ширины запрещенной зоны и, следовательно, ошибки в определении диэлектрических свойств изучаемых кристаллов. Наиболее надежные результаты можно получить в рамках приближения случайных фаз (random phase approximation, RPA), в котором обменно-корреляционное слагаемое  $E_{xc}^{LDA}$  в полной энергии заменяется квазичастичным обменным членом  $E_x^{QP}$  и корреляционным слагаемым  $E_c^{RPA}$  [14].

В настоящей работе проведен сравнительный анализ упомянутых выше подходов к расчету свойств кристалла  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  с целью выявить наиболее надежный из них и использовать его далее для предсказания структуры, фононного спектра и нелинейных оптических свойств кристалла  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ .

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгеноструктурные измерения были выполнены на двухкружном дифрактометре Siemens D5000 с использованием  $K_\alpha$ -излучения медного анода мощностью 1.5 кВт. Оптические измерения выполнялись на тройном раман-спектрометре DILOR-Z24 с использованием излучения аргонового лазера ( $\lambda = 514$  нм) при мощности возбуждения около 10 мВт. Все низкотемпературные измерения, как рентгеновские, так и оптические, проводились в гелиевом криостате замкнутого цикла “Cryogenics” с хорошей стабилизацией температуры (около 0.1 К). Используемые образцы — высококачественный химически-чистый мелкокристаллический порошок  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  с размером зерен от единиц до десятков микрон. Порошок был синтезирован с помощью реакции ионного обмена — осаждением  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  фторидом калия из раствора динитрата диртуты (I) в разбавленной азотной кислоте. Порошок имел ярко-желтый цвет, при нагревании до 200 °С начинался процесс его разложения на двухвалентный фторид ртути с выделением металла.

## 3. ТЕХНИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты *ab initio* проводились в рамках метода функционала плотности с помощью программы AVINIT [15, 16]. В расчетах использовались функционалы, обменно-корреляционная часть которых опи-

сывалась в приближениях LDA [17] и GGA (функционалы PBE [18] и PBEsol [19]). Кроме того, часть расчетов была выполнена с учетом дальнедействующих дисперсионных поправок к функционалу плотности D3 [12]. Оптимизированные нелокальные (с двумя проекторами нелокальной части) сохраняющие норму псевдопотенциалы для атомов Hg, Cl и F, использованные в расчетах, были построены по схеме, описанной в работе [20]. При построении валентными считались электроны на орбиталях  $2s^2 2p^5$  для атома F,  $3s^2 3p^5$  для атома Cl и  $5d^{10} 6s^2 6p^0$  для атома Hg. Энергия обрезания при расчете электронной структуры составляла 35 и 45 ат. ед.<sup>1)</sup> соответственно для кристаллов Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Для интегрирования по ЗБ использовались сетки Монхорста – Пака [21] размером  $6 \times 6 \times 6$  для тетрагональной ячейки или сетки с эквивалентной плотностью  $k$ -точек для низкосимметричных фаз.

В расчетах проводилась полная релаксация как положений атомов, так и параметров решетки. Релаксация проводилась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились менее  $2 \times 10^{-5}$  ат. ед. при самосогласованном расчете полной энергии с точностью лучше  $10^{-8}$  ат. ед., а отклонение от заданного давления не превышало 0.1 кбар. Зависимость поляризации от внешнего электрического поля рассчитывалась методом фазы Берри [22], расчеты фононного спектра проводились как в рамках теории возмущений [23, 24], так и методом конечных разностей [25]. Кубическая нелинейная восприимчивость  $\chi^{(3)}$  вычислялась путем аппроксимации зависимости поляризации от напряженности электрического поля,  $P(E)$ , кубическим многочленом. Напряженность электрического поля  $E$  изменялась в диапазоне от 0 до 0.001 ат. ед. с шагом 0.0001 ат. ед. (1 ат. ед. =  $5.14 \cdot 10^7$  В/м). Условие сходимости при определении  $\chi^{(3)}$  считалось условие изменения величины  $\chi^{(3)}$  менее чем на 1% при увеличении на единицу числа точек в зависимости  $P_n(E_n)$ , аппроксимируемой кубическим многочленом.

Ширины запрещенной зоны и диэлектрические проницаемости Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> рассчитывались в рамках так называемого квазичастичного  $G_0W_0$ -приближения [26]. В качестве входных данных использовались волновые функции и собственные значения энергий, найденные в приближении LDA. Диэлектрическая матрица  $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)$  вычислялась на сетке из 512 точек в ЗБ из мат-

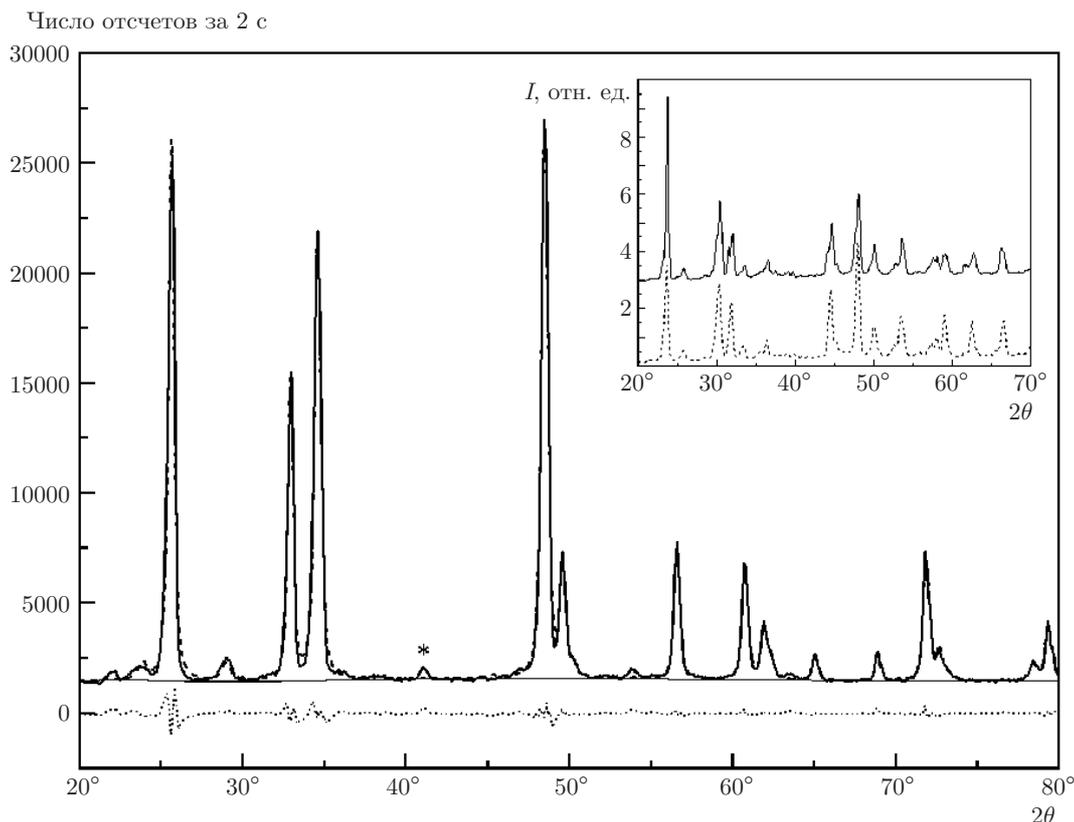
рицы поляризуемости  $P_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^0(\mathbf{q}, \omega)$ , рассчитанной в приближении RPA для 2687 векторов обратной решетки  $\mathbf{G}(\mathbf{G}')$ , 19 заполненных и 120 незаполненных зон. Динамическое экранирование описывалось однополюсной плазмонной моделью Годби – Нидса. В расчетах использовались фурье-компоненты волновых функций с максимальной кинетической энергией 24 ат. ед. Поправки к энергиям, найденным в приближении LDA, рассчитывались как диагональные матричные элементы оператора  $[\Sigma - E_{xc}]$ , где  $\Sigma = GW$  – оператор собственной энергии,  $E_{xc}$  – оператор обменно-корреляционной энергии,  $G$  – функция Грина, а  $W = \epsilon^{-1}v$  – оператор экранированного кулоновского взаимодействия. При расчете  $\Sigma$  использовались компоненты волновой функции с кинетической энергией до 24 ат. ед. как для обменной, так и для корреляционной частей. Ранее эта техника использовалась одним из авторов для расчета ширины запрещенной зоны в другом соединении ртути – HgTiO<sub>3</sub> [27].

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Наиболее изученными из ряда изоморфных соединений Hg<sub>2</sub>Hal<sub>2</sub> являются кристаллы хлорида одновалентной ртути. В них было обнаружено и исследовано диффузное рентгеновское рассеяние (происходящее главным образом из  $X$ -точек ЗБ), из интегральной интенсивности которого были найдены температурные зависимости флуктуаций параметра порядка в высокотемпературной фазе и параметр порядка в низкотемпературной фазе [28]. Впоследствии эти зависимости были подтверждены оптическими методами и установлена полная корреляция результатов спектроскопического и рентгеноструктурного исследований [29]. Неэмпирическими методами в рамках теории функционала плотности были рассчитаны электронная структура и динамика решетки этих кристаллов [6]. Предполагалось, что аналогичные подходы удастся использовать и в случае соединения Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> с целью изучения ФП в этих кристаллах, однако попытки обнаружить ФП в температурном интервале 7–500 К в этом материале успехом не увенчались.

На рис. 1 представлена дифрактограмма поликристаллического Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> при комнатной температуре. Уточнение структуры методом Ритвельда выполнялось с помощью программного пакета Profex [30]. Видно, что кривые, полученные экспериментально и с помощью моделирования, хорошо согласуются между собой за исключением слабого ре-

<sup>1)</sup> Здесь и далее используется система атомных единиц Хартри.



**Рис. 1.** Дифрактограммы поликристаллического  $Hg_2F_2$  при комнатной температуре (сплошная линия) в сравнении с результатом уточнения структуры методом Ритвельда (штриховая линия — результат моделирования, пунктирная линия — разность результатов моделирования и эксперимента). Звездочкой помечен рефлекс, связанный с наличием неидентифицированной примеси, количество которой возрастает после проведения температурных измерений в вакууме. На вставке проведено сравнение дифрактограмм  $Hg_2F_2$  при комнатной температуре (верхняя кривая) и 30 К (нижняя кривая)

флекса (помеченного звездочкой), который указывает на присутствие небольшого количества неидентифицированной примеси. Из этих измерений следует, что  $Hg_2F_2$  кристаллизуется в пространственной группе  $I4/mmm$  с параметрами решетки  $a = 3.6865 \text{ \AA}$  и  $c = 10.9214 \text{ \AA}$ . Атомы Hg и F находятся в позиции Уайкофа  $4e$ , которая имеет только одну степень свободы  $z$ , с координатами  $(0, 0, 0.1145)$  для атома Hg и  $(0, 0, 0.3025)$  для атома F.

На вставке к рис. 1 приведены дифрактограммы, записанные при комнатной температуре и при 30 К. Существенных различий кроме изменений интенсивности отдельных рефлексов между этими дифрактограммами не обнаружено, что указывает на отсутствие структурных искажений в указанном температурном интервале.

При исследовании структурных фазовых переходов изучение фононного спектра методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света

является одним из наиболее чувствительных методов. Для тетрагональной фазы с пространственной группой  $I4/mmm$  разложение колебательного представления по неприводимым представлениям (НП) выглядит следующим образом:

$$\Gamma = 2A_{1g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2E_u \oplus 2E_g, \quad (1)$$

при этом три фонона являются акустическими (невырожденный  $A_{2u}$  и дважды вырожденный  $E_u$ ), а в спектрах КР активными являются фононы  $A_{1g}$  с ненулевыми диагональными компонентами рамановского тензора ( $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ ) и  $E_g$  с недиагональными ненулевыми компонентами рамановского тензора ( $\alpha_{xz}, \alpha_{yz}$ ). Экспериментальный спектр КР фторида одновалентной ртути представлен на рис. 2. В спектре наблюдаются все разрешенные правила-

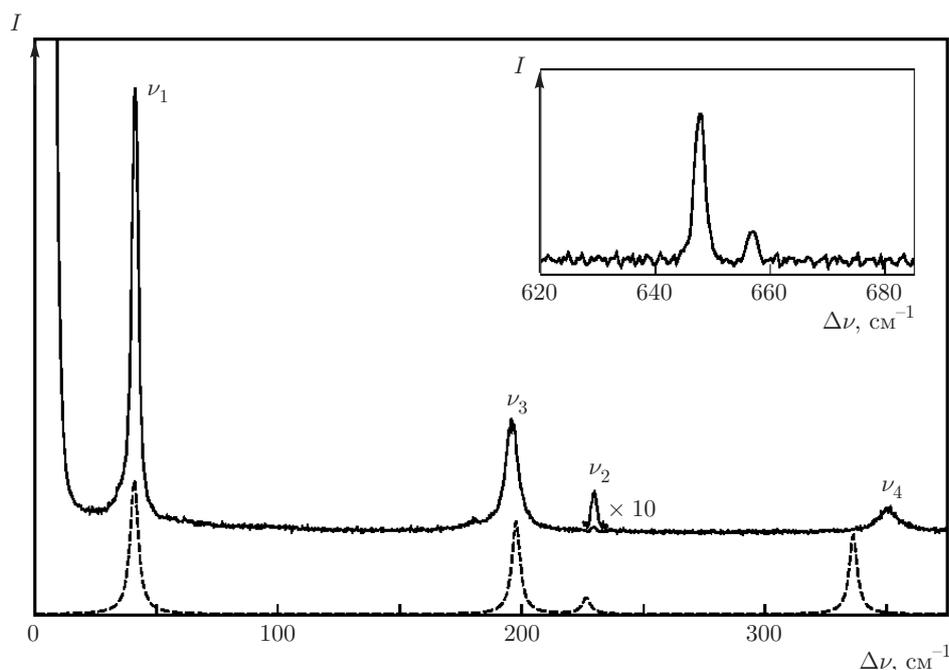


Рис. 2. Экспериментальный спектр КР поликристаллического  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  (сплошные линии) и результат расчета спектра методом конечных разностей (штриховые линии)

ми отбора линии, а именно либрационное<sup>2)</sup> колебание  $\nu_1$  (НП  $E_g$ ), деформационное колебание  $\nu_2$  (НП  $E_g$ ), а также валентные колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$  (НП  $A_{1g}$ ), в которых соответственно преобладают относительные смещения атомов Hg–Hg и Hg–F вдоль оси молекулы. Колебания  $\nu_5$  (НП  $E_u$ ) и  $\nu_6$  (НП  $A_{2u}$ ), характеризующие смещение подрешетки ртути относительно подрешетки галогена, в спектрах КР не активны.

Первоначально предполагалось, что, как и в других галогенидах одновалентной ртути, частота фонона  $\nu_2$  в  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  должна быть меньше частоты фонона  $\nu_3$ , связанного с валентным колебанием атомов ртути (деформационные колебания обычно имеют более низкие частоты по сравнению с валентными колебаниями). Чрезвычайно низкая активность этого фонона в спектрах КР вызывала определенные трудности в обнаружении этой линии. Только с помощью неэмпирических расчетов, о которых пойдет речь ниже, удалось установить область спектра, в которой должна проявиться эта мода.

<sup>2)</sup> Первоначально считалось, что при этом колебании молекула поворачивается как единое целое. Анализ собственных векторов этой моды показывает, что наряду с поворотом молекулы происходит также изменение углов между связями.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

### 5.1. Расчеты для $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Для выбора подхода, наиболее точно описывающего динамические и диэлектрические свойства кристаллов  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ , был выполнен ряд расчетов электронной структуры и динамических свойств кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в различных приближениях. Ранее [6] было показано критическое влияние учета дисперсионных поправок к функционалу плотности на частоты фононов в граничных точках ЗБ при расчете в рамках теории функционала плотности в базе LCAO (linear combination of atomic orbitals). В настоящей работе расчеты электронной структуры и динамики решетки проводятся в рамках теории функционала плотности с использованием базы плоских волн и сохраняющих норму псевдопотенциалов. В табл. 1 представлены результаты оптимизации геометрии (параметров элементарной ячейки и позиций атомов) в приближении LDA, приближении обобщенных градиентов (PBE, PBEsol) и с учетом дальнедействующих градиентных поправок к функционалу плотности (PBE-D3) в сравнении с экспериментальными данными.

Как и ожидалось, LDA занижает параметры решетки, в то время как приближение обобщенных

**Таблица 1.** Параметры решетки, относительные координаты атомов и межатомные расстояния в элементарной ячейке  $Hg_2Cl_2$ . Атомы Hg и Cl занимают позиции Уайкофа  $4e$   $(0, 0, z)$  с одним свободным параметром  $z$

Свойство	Эксперимент [31]	DFT LCAO [6]	Расчеты настоящей работы			
			LDA	PBE	PBE-D3	PBEsol
$a, \text{Å}$	4.4795(5)	4.53	4.275	4.746	4.516	4.421
$c, \text{Å}$	10.9054(9)	11.09	10.867	11.078	11.011	10.951
$z_{Cl}$	0.3356(8)	0.344	0.340	0.337	0.341	0.339
$z_{Hg}$	0.119(1)	0.1172	0.1168	0.1173	0.1176	0.117
$d_{Hg-Cl}, \text{Å}$	2.3622(2)	2.515	2.425	2.434	2.446	2.432
$d_{Hg-Hg}, \text{Å}$	2.5955(2)	2.599	2.538	2.599	2.59	2.560

градиентов PBE эти параметры завышает. Наиболее сбалансированными как по параметрам решетки, так и по межатомным расстояниям в линейной молекуле можно считать приближение, учитывающее градиентные поправки к функционалу плотности (PBE-D3), и приближение с функционалом плотности PBEsol.

Успешным приближением в случае кристаллов галогенидов одновалентной ртути можно считать то, которое описывает ФП, наблюдаемый в этих соединениях. А именно, в фононном спектре в точке  $X$  ЗБ должна присутствовать мода с мнимым значением частоты, которая позволяет говорить о нестабильности тетрагональной фазы при  $T = 0$ . В табл. 2 результаты расчетов фононного спектра кристаллов  $Hg_2Cl_2$  в различных приближениях сопоставляются с экспериментальными данными [32,33]. Частота акустического фонона  $X_3^-$  в  $X$ -точке ЗБ была получена экспериментально из спектра КР при низкой температуре (4 К) в низкосимметричной орторомбической фазе. Этот фонон (мягкая мода) становится активным в спектре КР в результате удвоения элементарной ячейки и «схлопывания» ЗБ.

Из табл. 2 следует, что приближение PBE оказалось несостоятельным в плане корректного описания фононного спектра кристаллов  $Hg_2Cl_2$ . Наиболее существенным является отсутствие мнимых частот фононов в  $X$ -точке ЗБ, что указывает на стабильность структуры при  $T = 0$  К в этом приближении. Введение дальнедействующих поправок к функционалу плотности (приближение PBE-D3) приводит к более реалистичному фононному спектру, в котором присутствует неустойчивая мода  $X_3^-$ , указывающая на наличие ФП в этой структуре в соответствии с экспериментом. Два оставшихся при-

ближения — LDA и PBEsol — также весьма удовлетворительно описывают фононный спектр, причем LDA можно выделить как наиболее точно воспроизводящее экспериментальный фононный спектр.

В табл. 3 значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , рассчитанной в различных приближениях для  $Hg_2Cl_2$ , сравниваются с экспериментальными данными, полученными в работах [34, 35] из измерений показателя преломления на длине волны  $\lambda = 1062$  нм. Кроме того, в этой таблице проведено сравнение результатов расчета ширины запрещенной зоны для непрямого перехода  $E_g^i$  с экспериментом [36]. Анализируя данные табл. 3, можно видеть, что значения  $\epsilon$ , рассчитанные методом фазы Берри для функционалов LDA, PBE, PBE-D3 и PBEsol и в приближении RPA в методе  $G_0W_0$ , близки между собой и несколько завышены по сравнению с экспериментом. Ширина запрещенной зоны при использовании всех функционалов почти вдвое ниже экспериментальной, и только при учете многочастичных эффектов ( $G_0W_0$ -приближение) согласие становится очень хорошим. Среди использованных функционалов функционал PBE лучше других описывает обсуждаемые экспериментальные данные, однако, как упоминалось выше, это приближение некорректно предсказывает фононный спектр кристаллов  $Hg_2Cl_2$ , и, следовательно, не может быть использовано в дальнейших расчетах свойств кристаллов  $Hg_2F_2$ . Таким образом, наиболее адекватным с точки зрения как фононного спектра, так и диэлектрических свойств оказалось приближение PBEsol, которое в дальнейшем и будет использовано для расчета структуры, динамики решетки и нелинейного оптического отклика в кристаллах  $Hg_2F_2$ .

**Таблица 2.** Частоты оптических фононов в центре ЗБ ( $\Gamma$ -точка) и частота акустического фонона  $X_3^-$  в  $X$ -точке ЗБ кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (все частоты в  $\text{см}^{-1}$ )

НП	Эксперимент [32,33]	DFT LCAO [6]	Расчеты настоящей работы			
			LDA	PBE	PBE-D3	PBEsol
$E_g$	40	40.4	36.9	31.9	33.5	34.1
$E_u$ (TO)	67	71.8	74.9	40.6	57.7	58.2
$E_u$ (LO)	135	138.9	143.9	103.6	124.7	128.0
$E_g$	137	134.2	146.0	109.9	124.6	131.1
$A_{1g}$	167	157.8	160.2	147.4	150.5	155.6
$A_{2u}$ (TO)	254	235.5	227.7	236.1	222.8	230.9
$A_{1g}$	275	258.8	266.4	269.1	263.5	266.5
$A_{2u}$ (LO)	299	280.0	274.6	280.9	268.9	276.9
$X_3^-$	13.6	21.0	11.0i	14.7	11.2i	3.5i

**Таблица 3.** Диэлектрическая проницаемость и ширина запрещенной зоны в кристалле  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 

Свойство	Эксперимент [34–36]	LDA	PBE	PBE-D3	PBEsol	$G_0W_0$
$\epsilon_{xx}$	3.68	4.89	3.43	4.0	4.33	4.49
$\epsilon_{zz}$	6.25	7.9	6.56	7.3	7.34	7.22
$E_g^i$ , эВ	3.5	2.17	2.77	2.41	2.44	3.49

**Таблица 4.** Параметры решетки, относительные координаты атомов, межатомные расстояния, а также диэлектрическая проницаемость и ширина запрещенной зоны в кристалле  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ 

Свойство	Эксперимент (настоящая работа)	LDA	PBE-D3	PBEsol	$G_0W_0$
$a$ , Å	3.69	3.52	3.743	3.650	—
$c$ , Å	10.92	10.90	10.95	10.91	—
$z_{\text{F}}$	0.3025	0.311	0.315	0.31	—
$z_{\text{Hg}}$	0.1145	0.115	0.117	0.116	—
$d_{\text{Hg-F}}$ , Å	2.053	2.137	2.169	2.14	—
$d_{\text{Hg-Hg}}$ , Å	2.500	2.509	2.557	2.53	—
$\epsilon_{xx}$	—	4.52	3.83	4.14	4.24
$\epsilon_{zz}$	—	6.78	6.53	6.57	6.55
$E_g^i$ , эВ	—	1.1	1.59	1.4	3.06

## 5.2. Расчеты динамики решетки $\text{Hg}_2\text{F}_2$

Как было показано в предыдущем разделе, использование функционалов LDA, PBE-D3 и PBEsol позволяет удовлетворительно описать фононный спектр и диэлектрические свойства кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Эти же функционалы были использованы и в расчетах свойств фторида одновалентной ртути.

В табл. 4 представлены результаты оптимизации геометрии и некоторые физические свойства  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  со структурой  $I4/mmm$ . Как следует из таблицы, все три функционала позволяют удовлетворительно описать межатомные расстояния и параметры решетки. Среди них результаты, полученные с учетом дисперсионных поправок к функционалу плотности,

**Таблица 5.** Частоты оптических фононов  $\nu_i$  [ $\text{см}^{-1}$ ] в центре ЗБ ( $\Gamma$ -точка) кристаллов  $\text{Hg}_2\text{F}_2$

НП	Эксперимент (настоящая работа)	LDA	PBE-D3	PBEsol
$E_g$	41.7 ( $\nu_1$ )	43.7	40.0	38.5
$E_u$ (ТО)	—	119.2	91.3	96.6
$E_u$ (ЛО)	—	229.1	205.3	210.5
$A_{1g}$	196.0 ( $\nu_3$ )	194.9	178.8	184.4
$E_g$	230.8 ( $\nu_2$ )	225.0	187.4	200.8
$A_{2u}$ (ТО)	—	339.8	322.8	335.6
$A_{1g}$	350.8 ( $\nu_4$ )	344.0	333.6	341.4
$A_{2u}$ (ЛО)	—	442.3	421.8	434.1

выглядят несколько хуже. Опираясь на результаты расчетов свойств  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , можно предположить, что фононный спектр наиболее корректно будет описываться в приближении LDA, а диэлектрические свойства — с использованием функционала PBEsol. К сожалению, экспериментальные данные о диэлектрических свойствах и ширине запрещенной зоны в  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  отсутствуют. Расчеты последней величины в  $G_0W_0$ -приближении дают значение 3.06 эВ, которое согласуется с желтой окраской соединения.

В табл. 5 приведены результаты расчета частот фононов в  $\Gamma$ -точке ЗБ кристалла  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  в сравнении с нашими экспериментальными данными. Как и в случае  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , наиболее успешным в описании фононного спектра оказалось приближение LDA. Отличительной особенностью фононного спектра  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  является существенное увеличение частоты деформационного колебания  $\nu_2$ . По сравнению с частотой этого колебания в  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , частотный сдвиг в высокочастотную область составляет почти  $94 \text{ см}^{-1}$ , что связано со значительным уменьшением параметра решетки в базисной плоскости, а также с существенным различием масс атомов галогенов. Это приводит к тому, что в  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  частота деформационного колебания  $\nu_2$  становится выше частоты валентного колебания  $\nu_3$ , в отличие от других галогенидов одновалентной ртути. Этот результат объясняет ранние неудачные попытки отыскать проявление этого деформационного колебания в спектре КР в области частот ниже  $200 \text{ см}^{-1}$ .

С учетом противоречивости данных о кристаллической структуре  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  были предприняты попытки отыскать устойчивую геометрию структуры

этого материала с пространственной симметрией, отличной от  $I4/mmm$ . В частности, рассматривалась удвоенная в базисной плоскости элементарная ячейка низкотемпературной фазы  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (пространственная группа  $Cmcm$ ) и ячейка моноклинной фазы (пространственная группа  $P2_1/m$ ) с параметрами решетки  $a = 5.47 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.41 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98^\circ 51'$ , заимствованными из работы [5]. При попытке оптимизации геометрии этих структур они обе релаксировали к структуре рассмотренной выше тетрагональной фазы с пространственной группой  $I4/mmm$ . Анализ тензора упругих модулей, рассчитанных для фазы  $I4/mmm$  в приближении LDA, показал, что матрица, составленная из упругих модулей, положительно определена, что свидетельствует о механической устойчивости этой фазы. Эти факты в совокупности с отсутствием мнимых частот фононов в фононном спектре этой фазы (рис. 3) свидетельствуют о том, что тетрагональная фаза  $I4/mmm$  является структурой основного состояния кристалла  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ .

Проведенные ранее [4] исследования кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , в которых при нормальном давлении ФП отсутствует, показали, что этот ФП может быть индуцирован при всестороннем сжатии кристаллов. По этой причине представляло интерес исследовать вопрос о влиянии внешнего давления на ФП в кристалле  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ .

При изучении влияния давления на фононный спектр стоит выделить несколько дисперсионных ветвей. Прежде всего это — поперечные акустические колебания, характеризующиеся рекордно низкой скоростью распространения звука в направлении  $[110]$  (расчетная скорость  $685 \text{ м/с}$  для  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ ). Неприводимое представление этого колебания в центре ЗБ —  $E_u$  ( $\Gamma_5^-$ ), а в граничных точках  $X$  и  $M$  — соответственно  $X_3^-$  и  $M_5^-$ . Еще одно колебание, которое следует выделить, — это либрационное колебание  $\nu_1$ , при котором смещение атомов в точке  $\Gamma$  преобразуется по двумерному НП  $E_g$  ( $\Gamma_5^+$ ), а в граничных точках  $X$  и  $M$  — соответственно по НП  $X_3^+$  и  $M_5^+$ .

На рис. 4 показаны барические зависимости частот либрационного и акустического фононов в точках  $X$  и  $M$  ЗБ, рассчитанные в приближении LDA. Эти фононы представляют собой мягкие моды, частоты которых уменьшаются при увеличении давления (в других высокосимметричных точках ЗБ мягких фононов обнаружено не было). Оказалось, что симметрия индуцируемой ими фазы высокого давления зависит от того, каким именно образом прикладывается давление к структуре.

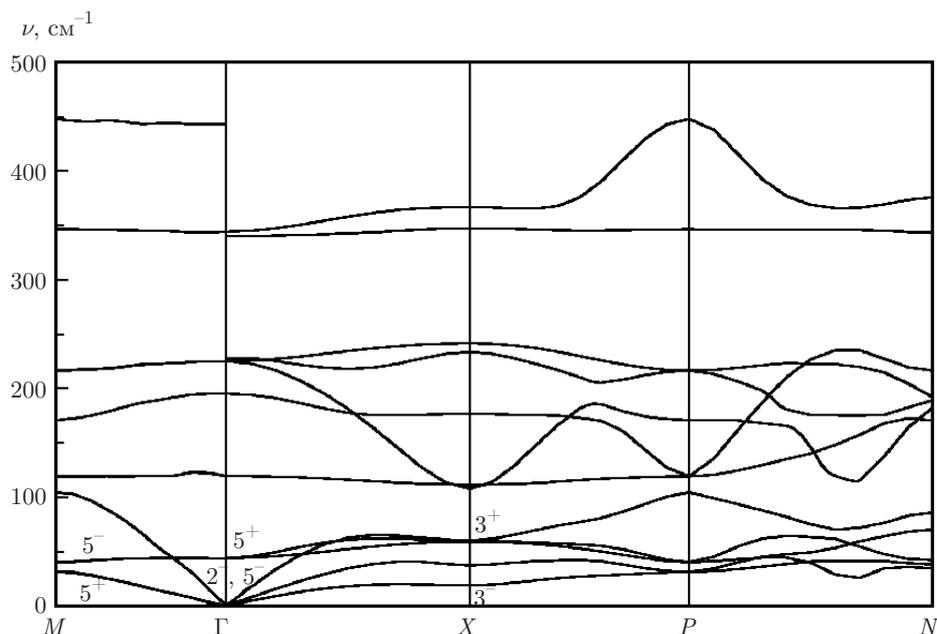


Рис. 3. Дисперсия фоновых ветвей вдоль высокосимметричных направлений в ЗБ, рассчитанная в приближении LDA для кристалла Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> с пространственной группой *I4/mcm*. Цифры у кривых указывают симметрию мод

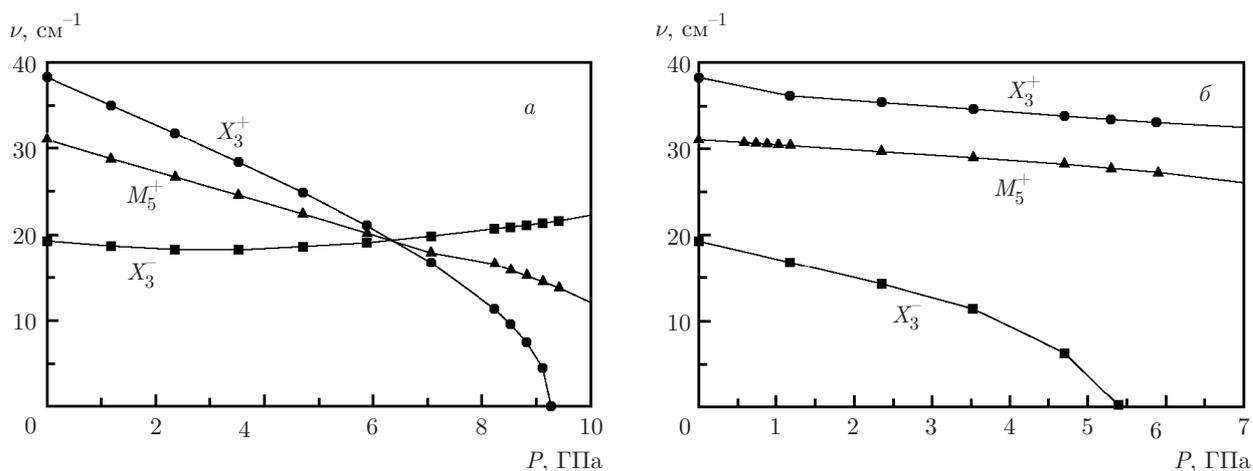


Рис. 4. Барические зависимости частот мягких фононов в точках X и M ЗБ в Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub> с пространственной группой *I4/mmm* в зависимости от приложенного гидростатического (а) и одноосного (б) давления

На рис. 4а показаны результаты, полученные при приложении гидростатического давления. В отличие от других ранее исследованных галогенидов одновалентной ртути, акустический фонон на границе ЗБ ( $X_3^-$ ) не конденсируется, а сначала слабо смягчается, а затем становится жестким. Это явление частично объясняет неудачные попытки обнаружения фазового перехода в кристаллах Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Напротив,

с увеличением давления происходит одновременное смягчение фононов, связанных с либрационным колебанием как в X-, так и в M-точках ЗБ. Конденсация фонона  $X_3^+$  в точке X происходит при давлении  $P_c = 9.3$  ГПа. При этом давлении частота мягкого фонона в точке M все еще относительно высока (около 15 см<sup>-1</sup>) и, следовательно, ФП индуцируется фононом в точке X.

Конденсация фонона  $X_3^+$  приводит к схлопыванию ЗБ, удвоению элементарной ячейки и структурному фазовому переходу. Установить пространственную группу этой фазы можно, искажая структуру  $I4/mmm$  и смещая атомы вдоль нормальных координат мягкой моды  $X_3^+$ . Такое искажение приводит к понижению симметрии пространственной группы до  $Cmca$  ( $Cmce$ ).

В случае одноосного давления, прикладываемого вдоль тетрагональной оси, смягчение фонона также происходит на границе ЗБ в точке  $X$ , но мягким оказывается фонон с НП  $X_3^-$  (рис. 4б), связанный с поперечным акустическим колебанием ( $E_u$ ). Конденсация этого фонона при давлении  $P_c = 5.4$  ГПа приводит к понижению симметрии пространственной группы до  $Cmcm$ . Этот переход соответствует ставшему уже классическим структурному антиферродисторсионному фазовому переходу, происходящему в кристаллах  $Hg_2Cl_2$  при  $T_c = 186$  К.

Если проанализировать фононный спектр  $Hg_2F_2$  ромбической фазы, возникающей в результате индуцированного гидростатическим давлением ФП  $I4/mmm \rightarrow Cmca$ , то разложение колебательного представления по НП можно представить следующим образом:

$$\Gamma = 4A_g \oplus 2A_u \oplus 2B_{1g} \oplus 4B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus 4B_{2u} \oplus 4B_{3g} \oplus 2B_{3u}, \quad (2)$$

при этом в спектрах КР активными являются фононы  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  (в спектрах должно проявиться 12 линий различной интенсивности). В случае ФП  $I4/mmm \rightarrow Cmcm$ , индуцированного одноосным давлением, разложение колебательного представления по НП выглядит несколько иначе:

$$\Gamma = 4A_g \oplus 2A_u \oplus 4B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus 2B_{2g} \oplus 4B_{2u} \oplus 2B_{3g} \oplus 4B_{3u}, \quad (3)$$

при этом в спектрах КР активными также являются фононы  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  (всего 12 линий). В геометрии опыта, в которой задействованы только диагональные компоненты тензора поляризуемости (поляризации, в которых разрешены только полносимметричные  $A_g$ -фононы), число линий совпадает в обоих рассматриваемых низкосимметричных фазах, однако в скрещенных поляризациях это равенство будет нарушено. Причина такого различия кроется в генезисе новых фононов, появляющихся в спектрах КР в результате схлопывания ЗБ и переброса граничной  $X$ -точки ЗБ в точку  $\Gamma$ . В табл. 6 приведены НП фононов тетрагональной фазы в раз-

личных точках ЗБ и НП фононов низкосимметричных фаз, генетически связанные с этими фононами.

При ФП, индуцированном как одноосным, так и гидростатическим давлением, оптические фононы тетрагональной фазы сохраняют свою активность в ромбических фазах, однако в случае дважды вырожденных колебаний  $E_g$  вырождение снимается, что должно приводить к расщеплению линий на дублет. Менее тривиально ведут себя новые линии, появляющиеся в спектрах КР в результате схлопывания ЗБ. Ввиду того, что обсуждаемые ФП реализуются по различным НП, активность новых линий в спектрах КР складывается по-разному. В случае ФП  $I4/mmm \rightarrow Cmcm$  в спектрах КР низкосимметричной фазы появляются новые линии, генетически связанные с колебаниями  $\nu_5$  и  $\nu_6$  на границе ЗБ. Поскольку в высокосимметричной фазе эти фононы не активны в спектрах КР, следует ожидать появление в спектрах новых линий, преимущественно в области высоких частот. В случае ФП  $I4/mmm \rightarrow Cmca$  ситуация иная: в спектрах КР ожидается появление новых линий, генетически связанных с колебаниями  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  на границе ЗБ. Это приведет, в частности, к тому, что в области деформационного и либрационного колебаний вместо дублета образуется каскад из четырех линий.

Проведенные выше исследования влияния давления на динамику решетки  $Hg_2F_2$  обнаружили мягкие моды, которые смягчаются в  $M$ - и  $X$ -точках ЗБ. В зависимости от схемы приложения давления, в точке  $X$  конденсируются либо оптические фононы, либо фононы акустических ветвей, так что ФП происходят по различным механизмам. Причина этого заключается в особенностях межмолекулярного взаимодействия в квазимолекулярном кристалле  $Hg_2F_2$ , на что явно указывают его строение и волновой вектор мягкого фонона (смягчение происходит на границе, а не в центре ЗБ). Колебание  $X_3^-$ , связанное с ТА-колебанием, представляет собой смещение атомов в направлении, перпендикулярном направлению распространения волны  $[110]$ , при котором атомы линейных молекул  $Hg_2F_2$ , находящиеся в узлах тетрагональной элементарной ячейки (относительные координаты  $(0, 0, 0)$ ), смещаются в противофазе с атомами молекул в центре этой ячейки (относительные координаты  $(0.5, 0.5, 0.5)$ ). Атомы Hg и F каждой молекулы смещаются синфазно, поэтому на частоту этого колебания главным образом влияет расстояние между ближайшими молекулами, расположенными в узле и в центре элементарной ячейки. Фонон  $X_3^+$  в силу своей природы либрационного колебания менее чувствителен к этому расстоянию,

Таблица 6. Соответствие неприводимых представлений в тетрагональной и двух ромбических фазах

Мода	$I4/mmm, \Gamma$	$I4/mmm, X$	$Cmcm, \Gamma$	$Cmca, \Gamma$
$\nu_{1,2}$	$E_g$	$X_3^+$ $X_4^+$	$B_{1g} + B_{2g}$ $A_u$ $B_{3u}$	$B_{1g} + B_{2g}$ $A_g$ $B_{2g}$
$\nu_{3,4}$	$A_{1g}$	$X_1^+$	$A_g$ $B_{2u}$	$A_g$ $B_{3g}$
$\nu_5 + TA$	$E_u$	$X_3^-$ $X_4^-$	$B_{1u} + B_{2u}$ $A_g$ $B_{3g}$	$B_{1u} + B_{3u}$ $A_u$ $B_{2u}$
$\nu_6 + LA$	$A_{2u}$	$X_2^-$	$B_{3u}$ $B_{1g}$	$B_{2u}$ $B_{1u}$

поскольку ближайшие «половинки» линейных молекул в узле и центре элементарной ячейки смещаются синфазно. Однако поскольку расстояние между этими половинками молекул главным образом определяется параметром решетки  $a$ , параметр решетки базисной плоскости оказывает значительное влияние на это колебание.

Ввиду анизотропии упругих постоянных галогенидов одновалентной ртути, гидростатическое давление приводит главным образом к уменьшению параметра решетки  $a$  в базисной плоскости, причем в  $Hg_2F_2$  параметр решетки  $c$  вдоль тетрагональной оси даже немного увеличивается. При этом расстояние между ближайшими молекулами практически не меняется, и, следовательно, частота фонона  $X_3^-$  слабо зависит от гидростатического давления (см. рис. 4). Напротив, ввиду существенного уменьшения параметра решетки  $a$  частота фонона  $X_3^+$  стремительно убывает и при давлении  $P_c = 9.3$  ГПа приводит к конденсации фонона и структурному ФП  $I4/mmm \rightarrow Cmca$ .

Одноосное давление, приложенное вдоль тетрагональной оси, приводит к уменьшению параметра решетки  $c$  при незначительном расширении элементарной ячейки в базисной плоскости. При этом расстояние между ближайшими молекулами в узле и в объеме элементарной ячейки заметно уменьшается, что в конечном счете отражается на частоте фонона  $X_3^-$ , который конденсируется при давлении  $P_c = 5.4$  ГПа и индуцирует структурный ФП  $I4/mmm \rightarrow Cmcm$ .

### 5.3. Расчеты нелинейных оптических свойств $Hg_2F_2$

Отправной точкой расчетов нелинейных оптических свойств  $Hg_2F_2$  послужили первые экспериментальные исследования этих кристаллов методом КР-спектроскопии, в которых, в частности, не было обнаружено линии, связанной с деформационным колебанием ( $E_g$ ) в области частот от 0 до  $200 \text{ см}^{-1}$  ввиду слабой интенсивности этой линии. Выражение для интенсивности КР-спектра  $i$ -го фонона поляризации  $\gamma\beta$  в приближении Плачека [37] может быть записано как

$$I_{i\gamma\beta} = \frac{2\pi\hbar(\omega_L - \omega_i)^4}{c^4\omega_i} [n(\omega_i) + 1] (\alpha_{\gamma\beta}^i)^2, \quad (4)$$

где  $n(\omega_i)$  — фактор заселенности Бозе-Эйнштейна,

$$n(\omega_i) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/k_B T) - 1}, \quad (5)$$

$\omega_L$  — частота источника возбуждения,  $\omega_i$  — частота  $i$ -го фонона,  $T$  — температура, а  $\alpha_{ij}$  — тензор рамановской поляризуемости,

$$\alpha_{ij}^m = \sqrt{\Omega} \sum_{k,\tau} \frac{\partial \chi_{ij}^{(1)}}{\partial Q_{k\tau}} Q_{k\tau}^m, \quad (6)$$

где  $\chi_{ij}^{(1)}$  — линейная восприимчивость (высокочастотная диэлектрическая проницаемость),  $Q_{k\tau}^m$  — смещение  $k$ -го атома в направлении  $\tau$  для  $m$ -й моды, а  $\Omega$  — объем элементарной ячейки.

Производная в формуле (6) может быть найдена в рамках теории возмущения с применением теоремы  $2n + 1$  [23, 24] или методом конечных разностей,

для чего нужно исказить структуру вдоль нормальных координат фонона и рассчитать линейный диэлектрический отклик искаженной структуры. Последний подход и был использован в настоящей работе. Собственные векторы динамической матрицы и диэлектрические свойства были получены в рамках теории функционала плотности с использованием функционала PBEsol.

Формула (4) применима для монокристаллов. В случае порошков, вводя вращательные инварианты

$$\zeta_i = \frac{1}{3} (\alpha_{xx}^i + \alpha_{yy}^i + \alpha_{zz}^i), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \gamma_i^2 = & \frac{1}{2} [(\alpha_{xx}^i - \alpha_{yy}^i)^2 + (\alpha_{yy}^i - \alpha_{zz}^i)^2 + \\ & + (\alpha_{xx}^i - \alpha_{zz}^i)^2] + \frac{3}{4} [(\alpha_{xy}^i + \alpha_{yx}^i)^2 + (\alpha_{xz}^i + \alpha_{zx}^i)^2 + \\ & + (\alpha_{yz}^i + \alpha_{zy}^i)^2], \quad (8) \end{aligned}$$

интенсивности линий КР для параллельной и скрещенной поляризацій можно записать в виде

$$I_i^\perp = \frac{2\pi\hbar(\omega_L - \omega_i)^4}{c^4\omega_i} [n(\omega_i) + 1] \frac{\gamma_i^2}{15}, \quad (9)$$

$$I_i^\parallel = \frac{2\pi\hbar(\omega_L - \omega_i)^4}{c^4\omega_i} [n(\omega_i) + 1] \frac{45\zeta_i^2 + 4\gamma_i^2}{45}. \quad (10)$$

Полная интенсивность рассеяния равна  $I_i^{tot} = I_i^\parallel + I_i^\perp$ .

Расчетный спектр КР, построенный с учетом найденных интенсивностей и заимствованных из эксперимента полуширин линий, хорошо согласуется с экспериментальным спектром КР для  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  (см. рис. 2). Используя полученные данные, нам удалось однозначно установить не характерное для других галогенидов одновалентной ртути положение линии  $\nu_2$  и необычно низкую интенсивность этой линии в спектре КР.

Расчет кубической нелинейной диэлектрической восприимчивости  $\chi^{(3)}$  можно выполнить как в рамках теории возмущения [38]<sup>3)</sup>, так и с помощью разложения в ряд зависимости диэлектрической поляризации  $\mathbf{P}$  от напряженности электрического поля  $\mathbf{E}$ :

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots \quad (11)$$

В силу центросимметричности фазы  $I4/mmm$  в этой формуле коэффициент  $\chi^{(2)} = 0$ . Кубическая

нелинейность описывает явление генерации третьей гармоники и другие многофотонные процессы.

Величина диэлектрической поляризации бесконечной периодической системы не может быть определена однозначно в прямом пространстве как сумма дипольных моментов частиц ввиду произвольности в выборе единицы объема, в котором ведется суммирование, поэтому расчет проводится в обратном пространстве с помощью фазы Берри [22]. Следует отметить, что формула (11) учитывает только поляризацию, связанную с перераспределением электронной плотности, т.е. атомы считаются неподвижными. При расчете поляризации методом фазы Берри необходимо соблюдать ограничение на величину поля  $|E| < E_{max}$ :

$$E_{max} = \frac{E_g}{eaN}, \quad (12)$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $e$  — заряд электрона,  $a$  — параметр решетки, а  $N$  — число  $k$ -точек в ЗБ в направлении поля. В случае  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  при использовании функционала PBEsol  $E_g = 1.4$  эВ, расчеты велись в расширенной в два раза ортогональной сверхъячейке с параметрами  $a = 5.1 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.9 \text{ \AA}$ , а  $N = 6$  (4 в случае поля, направленного вдоль оси  $c$ ). Таким образом, в соответствии с формулой (12),  $E_{max} \approx 0.0012$  ат.ед. для поля, приложенного перпендикулярно оси четвертого порядка, и  $E_{max} \approx 0.001$  ат.ед. для поля вдоль этой оси. Соблюдая это ограничение и последовательно увеличивая напряженность электрического поля, для набора точек мы рассчитали значения  $P_i(E_i)$ , которые аппроксимировались кубическим многочленом, и нашли значения компонент тензора нелинейной восприимчивости. Теоретико-групповой анализ структуры с точечной группой  $4/mmm$  допускает, в общем случае, всего 21 ненулевой элемент и 11 независимых элементов тензора нелинейной кубической восприимчивости [39]. Однако ввиду того, что расчеты нелинейных свойств проводятся в статическом пределе, тензор  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  обладает внутренней симметрией относительно перестановок индексов  $j$ ,  $k$  и  $l$ , а также симметрией относительно перестановок индексов  $i$  и  $j$  [40]. Следовательно, остаются всего четыре независимые ненулевые компоненты тензора кубической нелинейной восприимчивости:  $\chi_{xxxx}^{(3)}$ ,  $\chi_{zzzz}^{(3)}$ ,  $\chi_{xxyy}^{(3)}$  и  $\chi_{xxzz}^{(3)}$ . В табл. 7 приведены значения ненулевых компонент тензоров  $\chi^{(3)}$  и  $\chi^{(1)}$ , полученные описанным выше методом, причем последние значения сравниваются со значениями  $\chi^{(1)} = (\varepsilon - 1)/4\pi$ , найденными в рамках теории возмущений (см. табл. 4). Хорошее согласие

<sup>3)</sup> Ввиду существенных затрат вычислительных ресурсов данный метод реализован лишь в методе LCAO, который *a priori* несет в себе элемент полуэмпирического подхода.

**Таблица 7.** Линейные и нелинейные диэлектрические восприимчивости  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ , полученные с помощью теории возмущения (DFPT) и методом фазы Берри (B. Phase)

Метод	$\chi_{xx}^{(1)}$	$\chi_{zz}^{(1)}$	$\chi_{xxxx}^{(3)}$ , $10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$	$\chi_{zzzz}^{(3)}$ , $10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$	$\chi_{xxyy}^{(3)}$ , $10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$	$\chi_{xxzz}^{(3)}$ , $10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$
DFPT	0.249	0.443	—	—	—	—
B. Phase	0.239	0.438	57.8	433.9	27.8	39.9

значений линейной восприимчивости  $\chi^{(1)}$ , полученных двумя методами, указывает на корректность используемых в работе подходов.

Величины нелинейной кубической восприимчивости в  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  оказались довольно большими и в несколько раз превосходят известные экспериментальные значения  $\chi^{(3)}$  в таких кристаллах как кубический SiC ( $\chi_{xxxx}^{(3)} = 40 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$  [41]) и  $\alpha\text{-TeO}_2$  ( $\chi_{xxxx}^{(3)} = 95 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$  [42]). В соответствии с эмпирическим законом Миллера  $\chi^{(3)} \propto (\chi^{(1)})^4$  [39] можно ожидать, что в кристаллах каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , у которой  $\chi^{(1)}$  выше, чем в  $\text{Hg}_2\text{F}_2$ , нелинейные оптические свойства будут выражены еще ярче. Это заслуживает отдельных экспериментальных и теоретических исследований.

Авторы выражают надежду на интерес со стороны экспериментаторов к рассмотренным материалам в плане изучения их нелинейных оптических свойств и оптической стойкости.

Представленные в настоящей работе расчеты были частично выполнены в Ресурсном Центре «Вычислительный Центр» СПбГУ. Авторы благодарят М. Б. Смирнова за полезные и плодотворные обсуждения при подготовке работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Proc. II Int. Symposium on Univalent Mercury Halides*, Trutnov, ČSSR (1989).
2. Ч. Барта, А. А. Каплянский, В. В. Кулаков, Б. З. Малкин, Ю. Ф. Марков, *ЖЭТФ* **70**, 1429 (1976).
3. А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков, Ч. Барта, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **43**, 1641 (1979).
4. Ч. Барта, А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков, В. Ю. Мировицкий, *ФТТ* **27**, 2500 (1985).
5. S. Emura, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 7877 (1990).
6. Е. М. Рогинский, Ю. Ф. Марков, М. Б. Смирнов, *ФТТ* **57**, 456 (2015).
7. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
8. G. Kern, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **59**, 8551 (1999).
9. J. F. Dobson, A. White, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 073201 (2006).
10. H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 126402 (2003).
11. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
12. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
13. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
14. A. Marini, P. García-González, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 136404 (2006).
15. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Comp. Phys. Comm.* **180**, 2582 (2009).
16. X. Gonze, G. Rignanese, M. Verstraete, J. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, P. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. Hamann, and D. Allan, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **220**, 558 (2005).
17. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
18. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

19. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, Xiaolan Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
20. D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
21. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
22. D. Vanderbilt and R. D. King-Smith, *Phys. Rev. B* **48**, 4442 (1993).
23. X. Gonze, *Phys. Rev. A* **52**, 1096 (1995).
24. X. Gonze, *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
25. A. Togo and I. Tanaka, *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).
26. G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
27. A. I. Lebedev, *Phase Trans.* **86**, 442 (2013).
28. Ю. Ф. Марков, К. Кнорр, Е. М. Рогинский, *Изв. РАН, сер. физ.* **68**, 948 (2004).
29. Ю. Ф. Марков, Е. М. Рогинский, А. С. Юрков, *Изв. РАН, сер. физ.* **75**, 1446 (2011).
30. N. Doebelin and R. Kleeberg, *J. Appl. Cryst.* **48**, 1573 (2015).
31. N. J. Calos, C. H. L. Kennard, and R. L. Davis, *Z. Kristallogr.* **187**, 305 (1989).
32. Ч. Барта, А. А. Каплянский, В. В. Кулаков, Ю. Ф. Марков, *Опт. и спектр.* **37**, 95 (1974).
33. Б. С. Задохин, А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков, *ФТТ* **22**, 2659 (1980).
34. A. Abraham, in *Proc. Symposium on Mercury (I) Halides*, Liblice, ČSSR (1976), p. 99.
35. L. Pajasová and F. Brabec, *Krist. und Tech.* **7**, K91 (1972).
36. A. Bohun, M. Rozsival, and F. Brabec, *Phys. Stat. Sol. (b)* **45**, K85 (1971).
37. M. Born and R. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford Univ. Press (1954).
38. M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, and R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **129**, 244110 (2008).
39. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Acad. Press, New York (2007), p. 32.
40. Y. R. Shen, *Phys. Rev.* **167**, 818 (1968).
41. S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Wiley, New York (2005), p. 140.
42. J.-R. Duclère, T. Hayakawa, E. M. Roginskii, M. B. Smirnov, A. Mirgorodsky, V. Couderc, O. Masson, M. Colas, O. Noguera, V. Rodriguez, and P. Thomas, *J. Appl. Phys.* **123**, 183105 (2018).