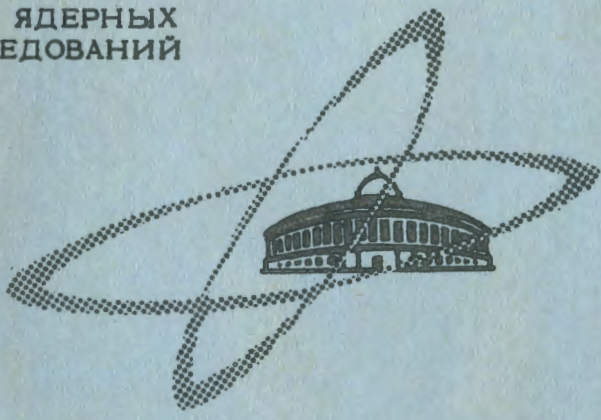


С 36
П-182

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

РЗ - 3060



ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

К. Парлиньски

ДИНАМИКА ТОРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

1967.

РЗ - 3060

К. Парлиньски

ДИНАМИКА ТОРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

У 783

49

Введение

Если некоторое количество атомов создает сильносвязанную группу, тогда эта группа может как единое целое поворачиваться в кристалле относительно некоторых осей, т.е. совершать торсионные колебания. Если данная группа находится в относительно глубокой потенциальной яме, отвечающей за торсионные степени свободы, тогда эти колебания можно считать гармоническими. Такие колебания должны распространяться в виде торсионных волн. Такое представление позволяет ввести понятие торсионных фононов, которые ведут себя, как обычные фононы /1/.

Существующую динамическую теорию кристаллической решетки /2/ можно обобщить на торсионные степени свободы /3,4/. Основные предположения заключаются в следующем: группу сильносвязанных атомов рассматривают как жесткую систему; внутренние колебания в группе не рассматриваются, предполагается, что энергия этих колебаний намного больше энергии торсионных колебаний группы; потенциал, обуславливающий торсионные колебания, должен быть настолько сильным, чтобы становился возможным учет только квадратичных членов в разложении потенциальной энергии в ряд по отклонениям ядер из положения равновесия. Если кристалл ионный, то молекулярной группе приписывается несколько зарядов, жестко связанных с группой соответственно ее симметрии. При этом пренебрегается динамической поляризацией иона.

Динамика кристаллической решетки

Положение $\vec{R}_{p,p}^m$ атома из μ -ой молекулярной группы и m -ой элементарной ячейки запишем в виде: $\vec{R}_{p,p}^m(t) = \vec{R}_{\mu}^m + \vec{S}_{\mu}^m(t) + \vec{d}_{p}^m + \vec{\Theta}_{\mu}^m(t) \times \vec{d}_{p,p}^m$ (1)

где \vec{R}_μ^m - положение центра массы μ -ой молекулярной группы;
 $\vec{s}_\mu^m(t)$ - отклонение из положения равновесия μ -ой молекулярной группы;
 \vec{d}_p^m - положение равновесия p -го атома в μ -ой группе относительно ее центра массы;
 $\vec{\theta}_\mu^m(t)$ - угловое отклонение μ -ой группы из положения равновесия.
 Потенциальная энергия кристалла $U = U(\vec{R}_i, \dots, \vec{R}_p, \dots)$ является функцией отклонений ядер из положения равновесия. Разлагая ее в ряд, с точностью до квадратичных членов получим:

$$U = U^{(0)} + U^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} [\vec{s}_\mu^m \cdot \bar{\Phi}^{(RR)}(\mu, \nu) \cdot \vec{s}_\nu^m + \vec{s}_\mu^m \cdot \bar{\Phi}^{(R\theta)}(\mu, \nu) \cdot \vec{\theta}_\nu^m + \vec{\theta}_\mu^m \cdot \bar{\Phi}^{(\theta R)}(\mu, \nu) \cdot \vec{s}_\nu^m + \vec{\theta}_\mu^m \cdot \bar{\Phi}^{(\theta\theta)}(\mu, \nu) \cdot \vec{\theta}_\nu^m] + U^{(3)} + \dots \quad (2)$$

где

$$\vec{s}_\mu^m = \begin{pmatrix} s_{\mu x}^m \\ s_{\mu y}^m \\ s_{\mu z}^m \end{pmatrix}; \quad \vec{\theta}_\mu^m = \begin{pmatrix} \theta_{\mu x}^m \\ \theta_{\mu y}^m \\ \theta_{\mu z}^m \end{pmatrix}; \quad (3)$$

$$\bar{\Phi}^{(RR)}(\mu, \nu) = \begin{pmatrix} \Phi_{xx}^{(RR)}(\mu, \nu); \Phi_{xy}^{(RR)}(\mu, \nu); \Phi_{xz}^{(RR)}(\mu, \nu); \\ \Phi_{yx}^{(RR)}(\mu, \nu); \Phi_{yy}^{(RR)}(\mu, \nu); \Phi_{yz}^{(RR)}(\mu, \nu); \\ \Phi_{zx}^{(RR)}(\mu, \nu); \Phi_{zy}^{(RR)}(\mu, \nu); \Phi_{zz}^{(RR)}(\mu, \nu); \end{pmatrix} \quad (4)$$

и т.д.

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(RR)}(\mu, \nu) = \frac{\partial^2 U}{\partial s_\alpha^m \partial s_\beta^m} \Big|_{\vec{s}=0, \vec{\theta}=0}; \quad \Phi_{\alpha\beta}^{(R\theta)}(\mu, \nu) = \frac{\partial^2 U}{\partial s_\alpha^m \partial \theta_\beta^m} \Big|_{\vec{s}=0, \vec{\theta}=0}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(\theta R)}(\mu, \nu) = \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_\alpha^m \partial s_\beta^m} \Big|_{\vec{s}=0, \vec{\theta}=0}; \quad \Phi_{\alpha\beta}^{(\theta\theta)}(\mu, \nu) = \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_\alpha^m \partial \theta_\beta^m} \Big|_{\vec{s}=0, \vec{\theta}=0}$$

Здесь $U^{(0)}$ - энергия решетки в равновесном положении;
 $U^{(1)}$ - первые производные, которые исчезают, поскольку разложение в ряд проведено в окрестности равновесного положения.

Числа $\Phi_{\alpha\beta}^{(RR)}(\mu, \nu)$, $\Phi_{\alpha\beta}^{(R\theta)}(\mu, \nu)$ и т.д. называются силовыми константами и определяют значение α -слагаемой силы, действующей на $\begin{pmatrix} m \\ \mu \end{pmatrix}$ -ю молекулярную группу, возникающую при трансляционном отклонении $\begin{pmatrix} m \\ \nu \end{pmatrix}$ -ой группы из положения равновесия. Индексы (RR) означают, что сила, возникающая при трансляционном отклонении любой группы, действует на трансляционные степени свободы другой группы. Индекс (Rθ) означает, что сила, возникающая при повороте на малый угол любой группы, действует на трансляционные степени свободы другой и т.д.

Обычно оси инерции молекулярных групп проходят через их центры инерции. В этом случае кинетическая энергия кристалла запишется в виде:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{m, \mu} M_\mu (\dot{\vec{s}}_\mu^m)^2 + \frac{1}{2} \sum_{m, \mu} \dot{\vec{\theta}}_\mu^m \cdot \bar{I}_\mu \cdot \dot{\vec{\theta}}_\mu^m,$$

где $M_\mu = \sum_p M_p^m$ - полная масса μ -ой группы;
 \bar{I}_μ - тензор инерции μ -ой группы.

Оси координатной системы нужно подобрать так, чтобы тензоры были диагональными.

Зная функцию Лагранжа $L = T - U$, получим из уравнений

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{s}}_\mu^m} - \frac{\partial L}{\partial \vec{s}_\mu^m} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{\theta}}_\mu^m} - \frac{\partial L}{\partial \vec{\theta}_\mu^m} = 0$$

уравнения движения:

$$M_{\mu} \ddot{\vec{s}}_{\mu}^m = - \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}^{(RR)} \binom{m}{\mu} \binom{n}{\gamma} \vec{s}_{\gamma}^n - \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}^{(R\theta)} \binom{m}{\mu} \binom{n}{\gamma} \vec{\theta}_{\gamma}^n, \quad (5)$$

$$\bar{I}_{\mu} \ddot{\vec{\theta}}_{\mu}^m = - \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}^{(\theta R)} \binom{m}{\mu} \binom{n}{\gamma} \vec{s}_{\gamma}^n - \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}^{(\theta\theta)} \binom{m}{\mu} \binom{n}{\gamma} \vec{\theta}_{\gamma}^n,$$

в выводе которых использована формула разложения потенциальной энергии (2) в ряд по отклонениям ядер из положения равновесия. Частное решение уравнения (5) ищем в виде волны:

$$\vec{s}_{\mu}^m = \frac{\vec{W}_{\mu}}{\sqrt{M_{\mu}}} e^{i(2\pi \vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu}^m - \omega t)}, \quad (6)$$

$$\vec{\theta}_{\mu}^m = \frac{\vec{\eta}_{\mu}}{\sqrt{I_{\mu}}} e^{i(2\pi \vec{k} \cdot \vec{R}_{\mu}^m - \omega t)}$$

Благодаря периодическим свойствам решетки, можно искать решение только для атомов одной элементарной ячейки $m=0$. Тогда уравнения движения запишутся в виде:

$$\omega^2 \vec{W}(\vec{k}) = \bar{C}^{(RR)}(\vec{k}) \vec{W}(\vec{k}) + \bar{C}^{(R\theta)}(\vec{k}) \vec{\eta}(\vec{k}),$$

$$\omega^2 \vec{\eta}(\vec{k}) = \bar{C}^{(\theta R)}(\vec{k}) \vec{W}(\vec{k}) + \bar{C}^{(\theta\theta)}(\vec{k}) \vec{\eta}(\vec{k}), \quad (7)$$

где

$$\vec{W}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} W_x^1(\vec{k}) \\ W_y^1(\vec{k}) \\ \vdots \\ W_z^{(r+t)}(\vec{k}) \end{pmatrix}; \quad \vec{\eta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \eta_x^{r+1}(\vec{k}) \\ \eta_y^{r+1}(\vec{k}) \\ \vdots \\ \eta_z^{(r+t)}(\vec{k}) \end{pmatrix};$$

t - число молекулярных групп в элементарной ячейке;

r - число одиночных атомов, т.е. таких групп, которые состоят только из одного атома;

$\bar{C}^{(RR)}$ - динамическая матрица трансляционно-трансляционных степеней свободы размерностей $3(t+r) \times 3(t+r)$;

$\bar{C}^{(R\theta)}$ - динамическая матрица трансляционно-торсионных степеней свободы с размерностью $3t \times 3(t+r)$;

$\bar{C}^{(\theta R)}$ - динамическая матрица размерности $3(t+r) \times 3t$;

$\bar{C}^{(\theta\theta)}$ - динамическая матрица размерности $3t \times 3t$.

Элементы динамической матрицы определены следующим образом:

$$C_{\alpha\beta}^{(RR)}(\vec{k}, \mu\gamma) = \frac{1}{\sqrt{M_{\mu} M_{\gamma}}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(RR)} \binom{0}{\mu} \binom{n}{\gamma} e^{-2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{R}_{\mu}^0 - \vec{R}_{\gamma}^n)}, \quad (8)$$

$$C_{\alpha\beta}^{(R\theta)}(\vec{k}, \mu\gamma) = \frac{1}{\sqrt{M_{\mu} I_{\gamma}}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(R\theta)} \binom{0}{\mu} \binom{n}{\gamma} e^{-2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{R}_{\mu}^0 - \vec{R}_{\gamma}^n)}$$

и т.д.

Уравнение (7) является секулярным уравнением $3(2t+r)$ - ой степени относительно ω^2 . Итак, для каждого волнового вектора имеется $3(2t+r)$ значений $\omega^2(\vec{k}_j)$, $j=1, 2, \dots, 3(2t+r)$, каждое из которых принадлежит другой дисперсионной кривой. Каждому значению $\omega^2(\vec{k}_j)$ соответствует комплекс $3(t+r)$ трансляционных амплитуд $W_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j)$ и $3t$ торсионных амплитуд колебаний $\eta_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j)$.

Для того, чтобы решения секулярного уравнения были однозначными, необходимо добавить следующие условия ортонормировки:

$$\sum_{\alpha\mu} [W_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j) W_{\alpha}^{*\mu}(\vec{k}_j) + \eta_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j) \eta_{\alpha}^{*\mu}(\vec{k}_j)] = \delta_{jj},$$

$$\sum_{j=1}^{3(t+r)} W_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j) W_{\beta}^{*\nu}(\vec{k}_j) + \sum_{j=3(t+r)+1}^{3(2t+r)} \eta_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j) \eta_{\beta}^{*\nu}(\vec{k}_j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mu\nu}. \quad (9)$$

Из этих условий вытекает, что

$$\sum_{\vec{k}=1}^N \left[\sum_{j=1}^{3(t+r)} |W_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j)|^2 + \sum_{j=3(t+r)+1}^{3(2t+r)} |W_{\alpha}^{\mu}(\vec{k}_j)|^2 \right] = N,$$

где N - означает число элементарных ячеек кристалла.

Соотношения между силовыми константами

Из определения силовых констант (9) как вторых производных потенциальной энергии вытекает, что они являются симметричными относительно перестановки всех индексов. В матричной записи получим:

$$\bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} n & m \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}; \quad (10)$$

$$\bar{\Phi}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = \bar{\Phi}^{(\theta R)} \begin{pmatrix} n & m \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}; \quad \bar{\Phi}^{(\theta\theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = \bar{\Phi}^{(\theta\theta)} \begin{pmatrix} n & m \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}.$$

Силовые константы не должны меняться, если весь кристалл сдвинут на малый вектор. Иными словами, уравнения движения должны быть инвариантными относительно малых сдвигов кристалла. Из этого условия выводятся следующие соотношения:

$$\sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha\beta}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = 0, \quad \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha\beta}^{(\theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = 0. \quad (11)$$

Используя (10), получим:

$$\sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha\beta}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = 0, \quad (12)$$

но торсионно-торсионные силовые константы не удовлетворяют этому соотношению, т.е.

$$\sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha\beta}^{(\theta\theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \neq 0.$$

Условие инвариантности потенциальной энергии кристалла при повороте на бесконечно малый угол ведет к следующим выражениям:

$$\sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha x}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} R_{\gamma}^n = \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha y}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} R_{\gamma}^n$$

(13)

$$\sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha x}^{(\theta\theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} - \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha y}^{(\theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} R_{\gamma}^n + \sum_{n\gamma} \bar{\Phi}_{\alpha z}^{(\theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} R_{\gamma}^n = 0$$

которые выполняются при циклической перестановке индексов x, y, z .

Преобразование матриц силовых констант

Каждое преобразование S содержит трансляцию \vec{t} и матрицу $\bar{D} = (D_{\alpha\beta})$, описывающую поворот, отражение или зеркальный поворот. S преобразовывает вектор \vec{R} в другой вектор \vec{R}' по правилу

$$S\vec{R} = \bar{D}_0 \vec{R} + \vec{t} = \vec{R}'.$$

Рассмотрим только точечные преобразования \bar{D} ($\vec{t}=0$). Каждую точку решетки \vec{R}_{μ}^m они переводят в соответствующую точку $\vec{R}_{\mu'}^{m'}$, принадлежащую той же решетке. Каждое преобразование является представлением элемента точечной группы. Точечные группы первого рода содержат только повороты C_2, C_3, C_4, C_6 , а точечные группы второго рода содержат все остальные элементы симметрии. Если определитель $|\bar{D}|$ матричного представления данного элемента равен $+1$, тогда элемент принадлежит к точечной группе первого рода, если $|\bar{D}| = -1$ - точечной группе второго рода. Полярные вектора преобразовываются следующим образом:

$$\bar{D} \vec{R}_\mu^m = \vec{R}_{\mu'}^{m'} \quad \text{и} \quad \bar{D} \vec{z}_\mu^m = \vec{z}_{\mu'}^{m'}. \quad (14)$$

Аксиальные вектора не меняют знака при инверсиях. Вектор угла является аксиальным вектором. Чтобы сохранить правильный знак при его преобразованиях, нужно из него исключить инверсию. Математически этого можно достигнуть следующим путем:

$$(\det \bar{D}) \bar{D} \vec{\Theta}_\mu^m = \vec{\Theta}_{\mu'}^{m'}. \quad (15)$$

Потенциальная энергия решетки остается неизменной при преобразованиях типа (14) и (15)^{5/}. Этим же свойством обладает гармоническая часть потенциальной энергии (2), для которой имеем:

$$\bar{D} U^{(2)}(\dots \vec{R}_p^m(t) \dots) = U^{(2)}(\dots \bar{D} \vec{R}_{p'}^{m'}(t) \dots).$$

Используя (2), (14) и (15), получим формулы преобразования силовых констант:

$$\begin{aligned} \bar{D}^T \cdot \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} m' & n' \\ \mu' & \gamma' \end{pmatrix} \cdot \bar{D} &= \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ (\det \bar{D}) \bar{D}^T \cdot \bar{\Phi}^{(R\Theta)} \begin{pmatrix} m' & n' \\ \mu' & \gamma' \end{pmatrix} \cdot \bar{D} &= \bar{\Phi}^{(R\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ (\det \bar{D}) \bar{D}^T \cdot \bar{\Phi}^{(\Theta R)} \begin{pmatrix} m' & n' \\ \mu' & \gamma' \end{pmatrix} \cdot \bar{D} &= \bar{\Phi}^{(\Theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ \bar{D}^T \cdot \bar{\Phi}^{(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} m' & n' \\ \mu' & \gamma' \end{pmatrix} \cdot \bar{D} &= \bar{\Phi}^{(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (16)$$

Благодаря некоторым преобразованиям, удастся сократить число независимых силовых констант.

Перечислим эти преобразования. Если вектор $\vec{R} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}$ инвариантен относительно преобразования симметрии \bar{D}' , $\bar{D}' \vec{R} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = \vec{R} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}$, тогда силовые константы в этом направлении являются тоже неизменными относительно этого преобразования

$$\begin{aligned} \bar{D}'^T \cdot \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}' &= \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ (\det \bar{D}') \bar{D}'^T \cdot \bar{\Phi}^{(R\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}' &= \bar{\Phi}^{(R\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ (\det \bar{D}') \bar{D}'^T \cdot \bar{\Phi}^{(\Theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}' &= \bar{\Phi}^{(\Theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ \bar{D}'^T \cdot \bar{\Phi}^{(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}' &= \bar{\Phi}^{(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (17)$$

Если преобразование \bar{D}'' переводит вектор $\vec{R} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}$ в вектор $\vec{R} \begin{pmatrix} n & m \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}$, направленный в противоположную сторону $\bar{D}'' \vec{R} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = -\vec{R} \begin{pmatrix} n & m \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}$, то для силовых констант этого направления получаем следующие законы преобразования:

$$\begin{aligned} \bar{D}''^T \cdot \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}'' &= \bar{\Phi}^{T(RR)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ (\det \bar{D}'') \bar{D}''^T \cdot \bar{\Phi}^{(R\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}'' &= \bar{\Phi}^{T(\Theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ (\det \bar{D}'') \bar{D}''^T \cdot \bar{\Phi}^{(\Theta R)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}'' &= \bar{\Phi}^{T(R\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}, \\ \bar{D}''^T \cdot \bar{\Phi}^{(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} \cdot \bar{D}'' &= \bar{\Phi}^{T(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (18)$$

Эти формулы получаются при помощи (10) и (16).

Из симметрии матриц силовых констант (10) и периодичности кристаллической решетки вытекает, что

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0 & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} &= \bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0 & -n \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}; \quad \bar{\Phi}^{(R\Theta)} \begin{pmatrix} 0 & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = \bar{\Phi}^{T(\Theta R)} \begin{pmatrix} 0 & -n \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}; \\ \bar{\Phi}^{(\Theta R)} \begin{pmatrix} 0 & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} &= \bar{\Phi}^{T(R\Theta)} \begin{pmatrix} 0 & -n \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}; \quad \bar{\Phi}^{(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} 0 & n \\ \mu & \gamma \end{pmatrix} = \bar{\Phi}^{T(\Theta\Theta)} \begin{pmatrix} 0 & -n \\ \gamma & \mu \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (19)$$

Итак, чтобы ограничить число независимых силовых констант, нужно выбрать все точечные преобразования типа \bar{D}' и \bar{D}'' для определенного направления в кристаллической решетке. Далее преобразуем общий вид матрицы силовых констант, применяя выражения (17) или (18), и сравниваем с той же матрицей. Получаемая система уравнений позволяет сократить число независимых силовых констант. Матрицы силовых констант других направлений получаются путем преобразования полученной матрицы при помощи (16) или (19). Числовые значения силовых констант получаются из экспериментальных данных.

Ионные кристаллы

Взаимодействие ионов, которые считаем точечными зарядами или группой точечных зарядов (модель жестких ионов), складывается из кулоновского потенциала и потенциалов другого происхождения, действующих на малых расстояниях. Вычисление силовых констант некулоновского происхождения производится методом, описанным выше. Однако этот метод нельзя полностью применить к вычислению силовых констант кулоновского взаимодействия, поскольку потенциал взаимодействия между точечными зарядами незначительно уменьшается с расстоянием.

Потенциальную энергию кулоновского взаимодействия точечных зарядов запишем следующим образом:

$$U^{(c)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, n \\ \mu, \nu}} \left[\sum_{p, q} e_p^m e_q^n \frac{1}{|\bar{R}_p^m + \bar{s}_\mu^m + \bar{d}_p^m + \bar{\theta}_\mu^m \times \bar{d}_p^m - \bar{R}_q^n - \bar{s}_\nu^n - \bar{d}_q^n - \bar{\theta}_\nu^n \times \bar{d}_q^n|} \right] \quad (20)$$

где \sum означает, что в сумме опускается член с индексами $m=n$ и $\mu=\nu$ (одновременно), e_p^m - заряды p -го атома в μ -ом ионе.

Из этого потенциала получаются силовые константы. Рассмотрим раньше трансляционно-торсионные и торсионно-торсионные силовые константы. Поскольку заряды распределены группами, тогда можно разложить этот потенциал в ряд мультиполей.

$$\sum_{p, q} \frac{e_p^m e_q^n}{|\bar{R} + \bar{r}_p^m - \bar{r}_q^n|} = \left\{ e_\gamma - L_\gamma^{(1)} + L_\gamma^{(2)} - L_\gamma^{(3)} + L_\gamma^{(4)} \dots \right\} \times \left\{ e_\mu + L_\mu^{(1)} + L_\mu^{(2)} + L_\mu^{(3)} + L_\mu^{(4)} + \dots \right\} \frac{1}{|\bar{R}|} \quad (21)$$

$$\text{где } L_\gamma^{(l)} = \frac{1}{l!} \sum_q e_q^n \underbrace{\bar{r}_q^n \cdot \text{grad}_R \bar{r}_q^n \cdot \text{grad}_R \dots}_{l \text{ - раз}}$$

В вычислениях употребляется только первые члены разложения в ряд. Сходимость его не настолько быстра, чтобы можно было принять во внимание только первый отличный от нуля член. Вычисление большего числа членов требует очень много времени.

Метод вычисления силовых констант непосредственно из потенциала (20) оказывается намного эффективнее и точнее. Силовые константы (4) получаем дифференцированием с точностью до бесконечно малой величины первого порядка $(\text{grad}_\alpha \bar{\theta} \cdot \bar{d} = \bar{d})$ потенциальной энергии кулоновского взаимодействия (20). Для трансляционно-торсионных силовых констант получаем

$$\sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \nu \end{pmatrix} \cdot \Theta_\beta^n =$$

$$= \bar{e}_\alpha \cdot \text{grad}_R \bar{\theta}_i^n \cdot \text{grad}_{\theta_j^n} \sum_{p, q} \frac{e_p^m e_q^n}{|\bar{R} + \bar{d}_p^m - \bar{d}_q^n + \bar{\theta}_\mu^m \times \bar{d}_p^m - \bar{\theta}_\nu^n \times \bar{d}_q^n|} \Big|_{\substack{\bar{\theta}_\mu = \bar{\theta}_\nu = 0 \\ \bar{R} = \bar{R}_\mu^n - \bar{R}_\nu^n}} \quad (22)$$

$$= \sum_{p, q} e_p^m e_q^n \frac{\bar{\theta}_i^n \times \bar{d}_q^n}{[|\bar{R} + \bar{d}_p^m - \bar{d}_q^n|]^{3/2}} - \sum_{p, q} 3e_p^m e_q^n \frac{(\bar{R} + \bar{d}_p^m - \bar{d}_q^n) [(\bar{\theta}_i^n \times \bar{d}_q^n) (\bar{R} + \bar{d}_p^m)]}{[|\bar{R} + \bar{d}_p^m - \bar{d}_q^n|]^2} \Big|_{\bar{R} = \bar{R}_\mu^n - \bar{R}_\nu^n}$$

и для торсионно-торсионных силовых констант:

$$\sum_\beta \Phi_{\alpha\beta}^{(\theta\theta)} \begin{pmatrix} m & n \\ \mu & \nu \end{pmatrix} \cdot \Theta_\beta^n =$$

$$= \bar{e}_\alpha \cdot \text{grad}_{\theta_\mu^n} \bar{\theta}_i^n \cdot \text{grad}_{\theta_j^n} \sum_{p, q} \frac{e_p^m e_q^n}{|\bar{R} + \bar{d}_p^m - \bar{d}_q^n + \bar{\theta}_\mu^m \times \bar{d}_p^m - \bar{\theta}_\nu^n \times \bar{d}_q^n|} \Big|_{\substack{\bar{\theta}_\mu = \bar{\theta}_\nu = 0 \\ \bar{R} = \bar{R}_\mu^n - \bar{R}_\nu^n}}$$

$$= \sum_{pq} e_p^x e_q^y \frac{\vec{d}_p \times (\vec{\theta}_r^x \times \vec{d}_q)}{[(\vec{R} + \vec{d}_p - \vec{d}_q)^2]^{3/2}} - \sum_{pq} 3e_p^x e_q^y \frac{\vec{d}_p \times (\vec{R} - \vec{d}_p) [\vec{d}_q \times (\vec{R} + \vec{d}_p)] \cdot \vec{\theta}_r^x}{[(\vec{R} + \vec{d}_p - \vec{d}_q)^2]^{5/2}}, \quad (23)$$

$\vec{R} = \vec{R}_\mu^m - \vec{R}_\gamma^n$

где \vec{e}_α - является единичным вектором в направлении α . Трансляционно-трансляционные силовые константы кулоновского взаимодействия в связи с их далекодействующим характером нужно рассматривать отдельно^{18,7/}. Взаимодействие мультиполей падает с расстоянием тем быстрее, чем выше порядок мультиполя. Поэтому можем принять следующее приближение. Вместо размытого заряда атомов сложного иона принимаем один точечный заряд. Силовые константы, происходящие от высших мультиполей, включаем в силовые константы некулоновского происхождения, которые определяются из экспериментальных данных. Итак, трансляционно-трансляционные силовые константы получаем с потенциальной энергией точечных зарядов

$$U^{(c)} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \gamma} \left[\sum_{pq} \frac{e_p^\mu \cdot e_q^\gamma}{|\vec{R}_\mu^m + \vec{s}_\mu^m - \vec{R}_\gamma^n - \vec{s}_\gamma^n|} \right] \quad (24)$$

Вычисление элементов динамической матрицы этого потенциала производится методом Эвальда^{17/}. Этот метод позволяет также выделить макроскопическое электрическое поле \vec{E} . Можно показать, что на его значение не влияет взаимодействие мультиполей выше чем нулевого порядка. При наличии макроскопического электрического поля уравнения движения (7) принимают вид:

$$\omega^2 \vec{W} = \underline{\bar{C}}^{(RR)}(\vec{k}) \vec{W} + \bar{C}^{(R\theta)}(\vec{k}) \vec{\eta} - \vec{E}, \quad (25)$$

$$\omega^2 \vec{\eta} = \bar{C}^{(\theta R)}(\vec{k}) \vec{W} + \bar{C}^{(\theta\theta)}(\vec{k}) \vec{\eta}.$$

Здесь $\underline{\bar{C}}^{(RR)}(\vec{k}) = \bar{C}^{(RR)(N)}(\vec{k}) + \bar{C}^{(RR)(C)}(\vec{k});$

$\bar{C}^{(RR)(N)}(\vec{k})$ - динамическая матрица, отвечающая некулоновскому взаимодействию (но включающая взаимодействие мультиполей выше чем нулевого порядка);
 $\bar{C}^{(RR)(C)}(\vec{k})$ - динамическая матрица кулоновского взаимодействия в приближении точечных зарядов ионов, получаемая методом Эвальда^{12,6,7/},

$$\underline{\bar{C}} = \begin{pmatrix} \frac{e_x}{\sqrt{M_x}} E_x \\ \frac{e_y}{\sqrt{M_y}} E_y \\ \vdots \\ \frac{e_{t+r}}{\sqrt{M_{t+r}}} E_z \end{pmatrix}. \quad (26)$$

Связь с теорией упругости

Если решетка деформируется так, что получающаяся структура остается идеальной решеткой, то такая деформация называется однородной. Параметры деформаций - упругие постоянные - являются функциями силовых констант кристалла. Связывающие их соотношения позволяют определить численное значение нескольких силовых констант. К сожалению, число независимых упругих постоянных обычно меньше, чем число силовых констант, которые в данной проблеме нужно принять во внимание.

Применим известный метод длинных волн^{12/}, позволяющий связать упругие постоянные и силовые константы кристаллов с торсионными степенями свободы. Волны в теории упругости соответствуют волнам - фононам для малых значений \vec{k} , т.е. длинных волн в теории колебаний кристаллической решетки. Сравнение уравнений движения этих волн дает соотношение между упругими постоянными и силовыми константами. При этом в ионных кристаллах нужно учитывать пьезоэлектрический эффект.

Для сравнения этих уравнений нужно разложить в ряд по $|\vec{k}|$ уравнение движения кристаллической решетки (25). Запишем волновой вектор в виде $\epsilon \vec{k}$ и разложим в ряд по ϵ все величины, входящие в это уравнение. В конечных результатах положим $\epsilon = 1$.

Разлагая в ряд по ε динамические матрицы (8), получаем:

$$\bar{C}^{(RR)}(\vec{k}) = \bar{C}^{(RR)} + i\varepsilon \sum_r \bar{C}_r^{(RA)} k_r + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \sum_{r\lambda} \bar{C}_{r\lambda}^{(RA)} k_r k_\lambda + \dots, \quad (27)$$

$$\bar{C}^{(RO)}(\vec{k}) = \bar{C}^{(RO)} + i\varepsilon \sum_r \bar{C}_r^{(RO)} k_r + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \sum_{r\lambda} \bar{C}_{r\lambda}^{(RO)} k_r k_\lambda + \dots$$

и т.д.,

где матрицы - члены ряда имеют ту же самую размерность, что матрицы в левой части уравнений и их элементы определяются следующим образом:

$$C_{\alpha\beta}^{(RR)}(\mu r) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_r}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(RR)}(\mu r) \begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix},$$

$$C_{\alpha\beta}^{(RO)}(\mu r) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu I_r}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(RO)}(\mu r) \begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix}, \quad (28)$$

$$C_{\alpha\beta}^{(OR)}(\mu r) = \frac{1}{\sqrt{I_\mu M_r}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(OR)}(\mu r) \begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix},$$

$$C_{\alpha\beta}^{(OO)}(\mu r) = \frac{1}{\sqrt{I_\mu I_r}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(OO)}(\mu r) \begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix},$$

$$C_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)(RR)}(\mu r) = \frac{-2\Gamma}{\sqrt{M_\mu M_r}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(RR)}(\mu r) X_\gamma(\mu r) \begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix} \quad (29)$$

и т.д.,

$$C_{\alpha\beta, \gamma\lambda}^{(2)(RR)}(\mu r) = \frac{-4\Gamma^2}{\sqrt{M_\mu M_r}} \sum_n \Phi_{\alpha\beta}^{(RR)}(\mu r) X_\gamma(\mu r) X_\lambda(\mu r) \begin{pmatrix} 0 \\ n \end{pmatrix}, \quad (30)$$

где

$$X_r(\mu r) = X_r(\mu) - X_r(\vec{r}) \quad \text{и т.д.}$$

$X_r(\mu)$ является слагаемой r вектора \vec{R}_μ^0 . Элементы этих матриц связаны следующими соотношениями симметрии:

$$C_{\alpha\beta}^{(1)(RR)}(\mu r) = C_{\beta\alpha}^{(1)(RR)}(\delta\mu); \quad C_{\alpha\beta}^{(1)(RO)}(\mu r) = C_{\beta\alpha}^{(1)(OR)}(\delta\mu); \quad (31)$$

$$C_{\alpha\beta}^{(2)(RO)}(\mu r) = C_{\beta\alpha}^{(2)(OR)}(\delta\mu);$$

$$C_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)(RR)}(\mu r) = -C_{\beta\alpha, \delta}^{(1)(RR)}(\delta\mu); \quad C_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)(RO)}(\mu r) = -C_{\beta\alpha, \delta}^{(1)(OR)}(\delta\mu); \quad (32)$$

$$C_{\alpha\beta, \gamma}^{(2)(RO)}(\mu r) = -C_{\beta\alpha, \delta}^{(2)(OR)}(\delta\mu);$$

$$C_{\alpha\beta, \delta\lambda}^{(2)(RR)}(\mu r) = C_{\beta\alpha, \delta\lambda}^{(2)(RR)}(\delta\mu) = C_{\alpha\beta, \lambda\gamma}^{(2)(RR)}(\mu r); \quad (33)$$

$$C_{\alpha\beta, \delta\lambda}^{(2)(RO)}(\mu r) = C_{\beta\alpha, \delta\lambda}^{(2)(OR)}(\delta\mu) = C_{\alpha\beta, \lambda\delta}^{(2)(RO)}(\mu r);$$

$$C_{\alpha\beta, \lambda\gamma}^{(2)(OO)}(\mu r) = C_{\beta\alpha, \gamma\lambda}^{(2)(OO)}(\delta\mu) = C_{\alpha\beta, \lambda\gamma}^{(2)(OO)}(\mu r).$$

Если введем матрицы

$$(\sqrt{M}) = \begin{pmatrix} \sqrt{M_\mu} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{M_\nu} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \sqrt{M_{\mu+\nu}} \end{pmatrix}; \quad (\sqrt{I}) = \begin{pmatrix} \sqrt{I_{r\mu}} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{I_{r\nu}} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \sqrt{I_{r+\nu}} \end{pmatrix}, \quad (34)$$

тогда из соотношений (11) и (12), которым удовлетворяют силовые константы, вытекает, что

$$\bar{C}^{(1)(RR)}(\sqrt{M}) = 0; \quad \bar{C}^{(1)(RO)}(\sqrt{I}) = 0; \quad \bar{C}^{(1)(OR)}(\sqrt{M}) = 0; \quad (35)$$

но

$$\bar{C}_{(\theta\theta)}^{(0)} \cdot (\sqrt{I}) \neq 0,$$

а также

$$\begin{aligned} (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{(RR)}^{(1)} \cdot (\sqrt{M}) &= 0; & (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{(R\theta)}^{(1)} \cdot (\sqrt{I}) &= 0; \\ (\sqrt{I})^T \cdot \bar{C}_{(R\theta)}^{(1)} \cdot (\sqrt{M}) &= 0. \end{aligned} \quad (36)$$

Разложим в ряд по ϵ все остальные выражения уравнения движения кристаллической решетки (25) (для акустических ветвей):

$$\begin{aligned} \omega &= \epsilon \omega^{(0)} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \omega^{(2)} + \dots, \\ \vec{W} &= \vec{W}^{(0)} + i\epsilon \vec{W}^{(1)} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \vec{W}^{(2)} + \dots, \\ \vec{q} &= \vec{q}^{(0)} + i\epsilon \vec{q}^{(1)} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \vec{q}^{(2)} + \dots, \\ \vec{E} &= \vec{E}^{(0)} + i\epsilon \vec{E}^{(1)} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \vec{E}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (37)$$

Частота акустических ветвей стремится к нулю при $|\vec{k}| \rightarrow 0$, поэтому разложение начинается с линейного члена. Используем теорию возмущений. Введем разложение (27) и (37) в уравнение (25) и приравняем нулю все коэффициенты при разных степенях ϵ . Получаем для каждой степени ϵ одну систему уравнений. Каждое решение содержит решение предыдущей системы уравнений.

В качестве решения нулевого порядка можно выбрать

$$\vec{W}^{(0)} = (\sqrt{M}) \vec{u}; \quad \vec{q}^{(0)} = 0, \quad (38)$$

где \vec{u} — любой вектор. Проверить это легко с помощью соотношений (35).

Нулевой член разложения (37) макроскопического поля равен нулю, поскольку равен нулю полный заряд элементарной ячейки.

Решением системы уравнений, получаемых приравниванием нулю коэффициента при первой степени ϵ , являются выражения:

$$\vec{W}^{(1)} = -\sum_{\gamma} k_{\gamma} \bar{\Gamma}^{(RR)} \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)} (\sqrt{M}) \vec{u} - \sum_{\gamma} k_{\gamma} \bar{\Gamma}^{(R\theta)} \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)} (\sqrt{M}) \vec{u} + \bar{\Gamma}^{(RR)} \vec{E}^{(1)}, \quad (39)$$

$$\vec{q}^{(1)} = -\sum_{\gamma} k_{\gamma} \bar{\Gamma}^{(\theta R)} \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)} (\sqrt{M}) \vec{u} - \sum_{\gamma} k_{\gamma} \bar{\Gamma}^{(\theta\theta)} \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)} (\sqrt{M}) \vec{u}.$$

Матрица $\bar{\Gamma}$ получается следующим образом. Определитель матрицы

$$\bar{C}^{(0)} = \begin{pmatrix} \bar{C}_{(RR)}^{(0)} & \bar{C}_{(R\theta)}^{(0)} \\ \bar{C}_{(\theta R)}^{(0)} & \bar{C}_{(\theta\theta)}^{(0)} \end{pmatrix} \quad (40)$$

равен нулю. Ненулевой определитель имеет матрица $\bar{C}^{(1)[3(2t+r)-3]}$. Найдем матрицу $\bar{\Gamma}^{[3(2t+r)-3]}$, обратную к матрице $\bar{C}^{(1)[3(2t+r)-3]}$, и увеличим ее ранг, окружая полученную матрицу нулевыми матрицами размерности 3×3 . Эту матрицу разделяем формально на подматрицы

$$\bar{\Gamma} = \begin{pmatrix} \bar{\Gamma}^{(RR)} & \bar{\Gamma}^{(R\theta)} \\ \bar{\Gamma}^{(\theta R)} & \bar{\Gamma}^{(\theta\theta)} \end{pmatrix}, \quad (41)$$

соблюдая только размерности подматриц.

В качестве решения системы уравнений второго порядка (ϵ^2) можно взять

$$\vec{W}^{(2)} = (\sqrt{M}) \vec{1}; \quad \vec{q}^{(2)} = 0. \quad (42)$$

Это решение должно быть ортогональным к неоднородной части уравнения. Запишем это условие в следующем виде:

$$\left(\frac{\sum_{\mu} M_{\mu}}{J_a}\right) (\omega^{(1)})^2 \bar{u} = 4\pi^2 \sum_{\gamma\lambda} \{[\gamma\lambda] + (\gamma\lambda)\} k_{\gamma} k_{\lambda} \bar{u} - 2\pi \sum_{\gamma} [\gamma] \bar{E}^{(1)} k_{\gamma}, \quad (43)$$

где

$$(\gamma\lambda) = (\gamma\lambda)^{(RR)} + (\gamma\lambda)^{(RO)} + (\gamma\lambda)^{(OR)} + (\gamma\lambda)^{(OO)},$$

$$[\gamma\lambda] = \frac{1}{8\pi^2 J_a} (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{\gamma\lambda}^{(2)(RR)} \cdot (\sqrt{M}),$$

$$(\gamma\lambda)^{(RR)} = \frac{1}{4\pi^2 J_a} (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)(RR)} \cdot \bar{\Gamma}^{(RR)} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{(1)(RR)} \cdot (\sqrt{M}), \quad (44)$$

$$(\gamma\lambda)^{(RO)} = \frac{1}{4\pi^2 J_a} (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)(RR)} \cdot \bar{\Gamma}^{(RO)} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{(1)(OR)} \cdot (\sqrt{M}), \quad (45)$$

$$(\gamma\lambda)^{(OR)} = \frac{1}{4\pi^2 J_a} (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)(RO)} \cdot \bar{\Gamma}^{(OR)} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{(1)(RR)} \cdot (\sqrt{M}),$$

$$(\gamma\lambda)^{(OO)} = \frac{1}{4\pi^2 J_a} (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)(RO)} \cdot \bar{\Gamma}^{(OO)} \cdot \bar{C}_{\lambda}^{(1)(OR)} \cdot (\sqrt{M}),$$

$$[\gamma] = \frac{1}{2\pi J_a} (\sqrt{M})^T \cdot \bar{C}_{\gamma}^{(1)(RR)} \cdot \bar{\Gamma}^{(RR)} \cdot \left(\frac{e}{\sqrt{M}}\right),$$

$$\left(\frac{e}{\sqrt{M}}\right) = \begin{pmatrix} \frac{e_1}{\sqrt{M_1}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{e_2}{\sqrt{M_2}} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \frac{e_{t+r}}{\sqrt{M_{t+r}}} \end{pmatrix}$$

Квадратные $[\gamma\lambda]$ и круглые скобки $(\gamma\lambda)$ являются матрицами 3×3 , а матрица $[\gamma]$ имеет размерность 3×3 ($t+r$).

Скобки удовлетворяют некоторым соотношениям симметрий. Для квадратных скобок находим:

$$[\gamma\lambda] = [\lambda\gamma] = [\gamma\lambda]^T = [\lambda\gamma]^T, \quad (46)$$

или

$$[\alpha\beta\gamma\lambda] = [\alpha\beta\lambda\gamma] = [\beta\alpha\gamma\lambda] = [\beta\alpha\lambda\gamma].$$

Обратная матрица $\bar{\Gamma}$ является симметричной матрицей, поскольку матрица $\bar{C}^{(1)}$ симметричная.

Из этого вытекает, что

$$\bar{\Gamma}^{(RR)} = [\bar{\Gamma}^{(RR)}]^T; \quad \bar{\Gamma}^{(RO)} = [\bar{\Gamma}^{(OR)}]^T; \quad \bar{\Gamma}^{(OO)} = [\bar{\Gamma}^{(OO)}]^T. \quad (47)$$

Используя это свойство и свойство антисимметричности матрицы $\bar{C}^{(1)}$ (32), находим, что круглые скобки (45) являются симметричными относительно перестановки двух первых и двух последних индексов

$$(\alpha\gamma\beta\lambda) = (\beta\lambda\alpha\gamma). \quad (48)$$

Можно также показать, что

$$(\alpha\gamma\beta\lambda) = (\gamma\alpha\lambda\beta). \quad (49)$$

При наличии торсионных степеней свободы круглые скобки не являются симметричными относительно одной пары индексов

$$(\alpha\gamma\beta\lambda) \neq (\gamma\alpha\beta\lambda), \quad (50)$$

хотя являются они симметричными в обычной теории длинных волн^{/2/}, в которой рассматриваются только трансляционные степени свободы.

При рассмотрении упругих свойств ионных кристаллов нужно одновременно рассматривать и поляризацию кристалла, возникающую при деформации. Закон

Гука связывает деформацию и макроскопическое электрическое поле с напряжением, которое создается силами, действующими на кристалл. Уравнение движения упругой волны в кристаллической решетке с учетом закона Гука запишем в виде:

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\beta} \sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\gamma\beta\lambda} \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial X_\lambda \partial X_\gamma} - \sum_{\beta} \sum_{\gamma} e_{\rho,\alpha\gamma} \frac{\partial E_\beta}{\partial X_\gamma} \quad (51)$$

Здесь ρ — плотность кристалла;

$u_\alpha(x)$ — слагаемая упругого сдвига в точке x ;

$C_{\alpha\gamma\beta\lambda}$ — элементы тензора упругих постоянных;

$e_{\rho,\alpha\gamma}$ — элементы тензора пьезоэлектрических коэффициентов;

E_β — слагаемая макроскопического электрического поля.

Решения ищем в виде плоских волн:

$$u_\alpha = \underline{u}_\alpha e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R} - i\omega t}$$

$$E_\alpha = \underline{E}_\alpha e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R} - i\omega t}$$

Подставляя в уравнение (51), получаем:

$$\rho \omega^2 \underline{u}_\alpha = 4\pi^2 \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\gamma\beta\lambda} k_\gamma k_\lambda \right) \underline{u}_\beta + 2\pi i \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma} e_{\rho,\alpha\gamma} k_\gamma \right) \underline{E}_\beta \quad (52)$$

Для сравнения уравнений (43) и (52) нужно разложить электрическое поле в уравнении (52) в ряд

$$\underline{E}_\beta = \underline{E}_\beta^{(0)} + i\varepsilon \underline{E}_\beta^{(1)} + \dots$$

Вводя это разложение и учитывая, что $\underline{E}_\beta^{(0)} = 0$ ($\sum_{\gamma} e_{\rho,\alpha\gamma} = 0$), получаем:

$$\rho \omega^2 \underline{u}_\alpha = 4\pi^2 \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\gamma\beta\lambda} k_\gamma k_\lambda \right) \underline{u}_\beta - 2\pi \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma} e_{\rho,\alpha\gamma} k_\gamma \right) \underline{E}_\beta^{(1)} \quad (53)$$

Это уравнение описывает упругие волны в среде, вначале свободной от напряжений. Форма его тождественна с формой уравнения (43), описывающего волны в кристаллической решетке — волны малой длины ($|\vec{k}| \rightarrow 0$).

Разложим уравнение (43) на слагаемые:

$$\left(\frac{\sum M_{\rho\rho}}{V_\alpha} \right) (\omega^{(0)})^2 u_\alpha = 4\pi^2 \sum_{\beta} \sum_{\gamma\lambda} \{ [\alpha\beta\gamma\lambda] + (\alpha\gamma\beta\lambda) \} k_\gamma k_\lambda u_\beta - 2\pi \sum_{\beta} \sum_{\gamma} [\rho, \alpha\gamma] k_\gamma E_\beta^{(1)} \quad (54)$$

из тождественности уравнения (53) и (54) вытекает, что

$$\sum_{\beta} C_{\alpha\gamma\beta\lambda} k_\gamma k_\lambda = \sum_{\beta} \{ [\alpha\beta\gamma\lambda] + (\alpha\gamma\beta\lambda) \} k_\gamma k_\lambda \quad (55)$$

Это равенство должно выполняться для всех значений k_γ, k_λ . Используя симметрию квадратных скобок (46), получаем:

$$C_{\alpha\gamma\beta\lambda} + C_{\alpha\lambda\beta\gamma} = 2[\alpha\beta\gamma\lambda] + (\alpha\gamma\beta\lambda) + (\alpha\lambda\beta\gamma) \quad (56)$$

Решая эту систему уравнений относительно $C_{\alpha\gamma\beta\lambda}$, нужно учесть все соотношения симметрии скобок (46), (48) и (49). В конце получим

$$C_{\alpha\gamma\beta\lambda} = [\alpha\beta\gamma\lambda] - [\alpha\gamma\beta\lambda] + [\alpha\lambda\beta\gamma] + \frac{1}{2} [(\alpha\gamma\beta\lambda) + (\gamma\alpha\beta\lambda)] - \frac{1}{2} [(\alpha\beta\gamma\lambda) + (\lambda\alpha\beta\gamma)] + \frac{1}{2} [(\alpha\beta\lambda\gamma) + (\alpha\lambda\beta\delta)] \quad (57)$$

При отсутствии торсионных степеней свободы круглые скобки в решении (57) сокращаются до одной скобки $(\alpha\gamma\beta\lambda)$.

Для пьезоэлектрических коэффициентов, сравнивая уравнения (53) и (54), получаем

$$e_{\rho,\alpha\gamma} = [\rho, \alpha\gamma] \quad (58)$$

Влияние торсионных степеней свободы на значения упругих постоянных в ряде случаев может оказаться существенным. Влияние это возрастает с возрастанием потенциала, определяющего торсионные степени свободы.

Собственные вектора и собственные значения уравнения (25) получаются одним из известных методов решения секулярных уравнений. Динамическая матрица является эрмитовой, поэтому все собственные значения ω^2 являются положительными.

Решая секулярное уравнение для каждого значения \vec{k} , получаем $3(2t+r)$ собственных частот $\omega(\vec{k})$, $3(2t+r)(t+r)$ слагаемых собственных векторов $\vec{W}(\omega(\vec{k}))$ трансляционных степеней свободы и $3t(2t+r)$ слагаемых векторов $\vec{v}(\omega(\vec{k}))$ торсионных степеней свободы. Задавая соответствующий набор волновых векторов \vec{k} , можно вычислить все дисперсионные кривые

$$\omega = \omega_j(\vec{k}), \quad j = 1, 2, \dots, 3(2t+r) \quad (58)$$

в определенном направлении. Три из этих кривых будут акустическими, $3(2t+r)-3$ — трансляционными оптическими, $3t$ — торсионными ветвями. Любопытно, что при $t = 1$ возникают всегда торсионные оптические ветви и только при $t = 2$ — торсионные акустические.

Спектр частот определяет плотность энергетических состояний кристалла. Частичный спектр частот описывает плотность энергетических состояний данного сорта атомов или степени свободы. Определяется он следующим образом:

$$P_r(\omega) d\omega = \frac{1}{3N(2t+r)} \cdot \sum_{\vec{k}_j} |\vec{W}^{(r)}(\omega_j(\vec{k}))|^2 \quad (60)$$

$\omega < \omega_j(\vec{k}) < \omega + d\omega$

для отдельных атомов,

$$P_{tr}(\omega) d\omega = \frac{1}{3N(2t+r)} \cdot \sum_{\vec{k}_j} |\vec{W}^{(t)}(\omega_j(\vec{k}))|^2$$

$\omega < \omega_j(\vec{k}) < \omega + d\omega$

для трансляционных колебаний группы атомов и

$$P_{tr}(\omega) d\omega = \frac{1}{3N(2t+r)} \sum_{\vec{k}_j} |\vec{v}^{(t)}(\omega_j(\vec{k}))|^2$$

$\omega < \omega_j(\vec{k}) < \omega + d\omega$

для торсионных колебаний групп атомов.

(N — число элементарных ячеек).

Суммирование ведется по всем таким значениям \vec{k} из одной зоны Бриллюэна, для которых частоты $\omega_j(\vec{k})$ лежат в пределе $(\omega, \omega + d\omega)$.

Полный спектр частот получаем, суммируя все частичные спектры частот:

$$g(\omega) = \sum_{i=1}^r P_i(\omega) + \sum_{i=1}^t P_{tr}(\omega) + \sum_{i=1}^t P_{tor}(\omega) \quad (61)$$

Спектры частот являются нормированными:

$$\int_0^\infty P_i(\omega) d\omega = \frac{1}{2t+r}; \quad \int_0^\infty g(\omega) d\omega = 1 \quad (62)$$

Последнее свойство вытекает из условия ортонормировки (9) собственных векторов.

Выводы

Эту теорию можно применить к молекулярным кристаллам или ионным кристаллам, содержащим сильносвязанные группы атомов, для вычисления дисперсионных кривых и спектров частот.

Наличие торсионных степеней свободы влияет на упругие постоянные. Чтобы связать эти постоянные с силовыми константами кристалла, метод длинных волн обобщен на торсионные степени свободы. Получаемые формулы несколько сложнее формул обычной теории длинных волн.

Количество независимых силовых констант определяется симметрией кристалла. Их значения почти всегда получаются из экспериментальных данных: из упругих постоянных методом длинных волн (в основном трансляционно-трансляционные силовые константы), из инфракрасного поглощения и рамановского рассеяния сравнением измеренных частот с частотами, полученными при решении секулярного уравнения (25) для $\vec{k} = 0$, из данных неупругого рассеяния медленных нейтронов и других. В случае, когда кристалл обладает ионной связью, известна модель распределения зарядов и ионы обладают пренебрегаемой поляризованностью (жесткие ионы), трансляционно-торсионные и торсионно-торсионные силовые константы, обусловленные кулоновским взаимодействием, вычисляются прямо из двухчастичного потенциала этого взаимодействия. Разложение в ряд мультиполей не ускоряет расчетов.

Автор выражает благодарность Е.А. Янику, Ф.Л. Шапиро, А. Байореку и Я. Ясинскому за ценные обсуждения.

Литература

1. S.Asano, Y.Tomishima, J.Phys.Soc. Japan, 12, 346, 890 (1957).
2. M.Born, K.Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattice. Oxford,1954.
3. H.Hahn, W.Biem. Phys.Status Sol. 3, 1911, 1927 (1963).
4. W. Cochran, G.S.Pawley. Proc. Roy. Soc., 280A, I (1964).
5. G.Begbie, M.Born. Proc.Roy. Soc., 188A, 179 (1947).
6. E.W.Kellerman. Phyl.Trans. Roy. Soc., 238A, 513 (1940).
7. P.P. Ewald. Ann. d. Phys., 54, 519, 557 (1917).

Рукопись поступила в издательский отдел
29 декабря 1966 г.