

36

П-182

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

РЗ - 3061



ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

К. Парлиньски

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

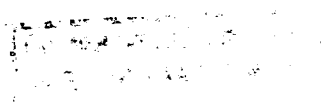
1967.

РЗ - 3061

К. Парлиньски

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

4782/1 нр.

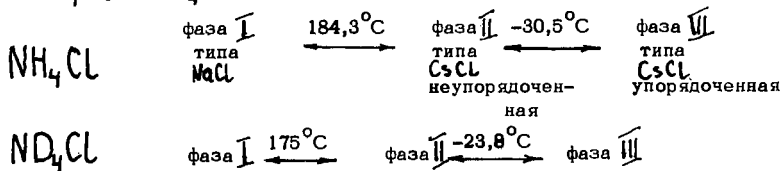


В в е д е н и е

Динамику решетки ряда кристаллов, содержащих группы сильносвязанных атомов, можно описывать с помощью приближения, в котором группа рассматривается как жесткое тело с шестью степенями свободы. Такое приближение вполне оправдано, так как энергия связи в группе намного выше энергии связи между группами. Если потенциал связи между группами достаточно сильный для того, чтобы группы совершали торсионные гармонические колебания, то такие колебания распространяются в виде волн.

Теорией колебаний решетки с учетом торсионных колебаний групп атомов занимался ряд авторов^{/1-5/}. Все результаты, полученные этими авторами, имеются в работе^{/5/}. Используя эти результаты, проведем расчет дисперсионных кривых и спектров частот ионного кристалла хлористого аммония в приближении жестких ионов. О хлористом аммонии довольно много известно из других исследований, он удовлетворяет приближениям теории и имеет относительно простую кристаллическую структуру.

Для NH_4Cl и ND_4Cl известны следующие фазовые переходы:



Структура этих веществ в каждой фазе кубическая^{/6-8/}. Фазовый переход $\text{III} \rightarrow \text{II}$ объясняется не изменением постоянной решетки ($2\tau_0 = 3,8756 \cdot 10^{-8}$ см^{/6/}), а разрушением порядка ориентации аммониевых ионов^{/9,10/}.

Все дальнейшие рассуждения будут проводиться только для низкотемпературной фазы III с использованием обозначений, применяемых в работе^{/5/}.

Две элементарные ячейки фазы III ниже $-30,5^\circ\text{C}$ представлены на рис. 1. Одна элементарная ячейка содержит группу атомов - аммониевый ион ($t = 1$) и один отдельный атом ($\tau = 1$) - ион хлора. Аммониевый ион построен в виде тетраэдра.

В его вершинах расположены атомы водорода (дейтерия), в центре - атом азота. Расстояние азот - водород, которое измерялось методом ядерного резонанса ^{111/} и дифракцией нейтронов ^{7,8/}, принято равным $a = 1,035 \cdot 10^{-8}$ см. В кристаллической решетке атомы водорода находятся на диагоналях элементарной ячейки.

Частоты внутренних колебаний аммониевого иона NH_4^+ равны 322,4; 588,6; 579,9; $272,5 \cdot 10^{12}$ 1/сек. Для ND_4^+ известны только две первые частоты: 226,8, $233,6 \cdot 10^{12}$ 1/сек ^{12,13,14/}.

Аммониевый ион считается жестким. Каждому атому водорода приписывается точечный заряд $+1/4 e$ ^{10/}, а хлора $-e$. Динамической поляризации ионов пренебрегается.

Динамическая матрица

Условимся, что в вершинах куба элементарной ячейки хлористого аммония находятся ионы хлора, в центре - аммониевый ион. Положение любого иона определяется вектором:

$$\vec{R}_\mu^m = 2r_0 \vec{l}_m + \vec{r}(12) \delta_{\mu 2}, \quad (1)$$

где $2r_0$ - длина грани элементарной ячейки, $\vec{l}_m = (l_{m1}, l_{m2}, l_{m3})$ - вектор с целочисленными компонентами, $\vec{r}(12) = r_0(111)$ - вектор, соединяющий ион хлора с ближайшим ионом азота, расположенным в направлении $[111]$.

Начало системы координат помещено в одном из атомов хлора. Вектор с индексом $\mu = 1$ определяет положение атомов хлора, с индексом $\mu = 2$ - аммониевого иона.

Хлористый аммоний принадлежит к кристаллографической группе T_d . Эта группа состоит из элементов первого рода: единичный, четыре поворота на 120° , четыре поворота на 240° и три поворота на 180° и элементов второго рода: шесть плоскостей зеркального отражения и шесть зеркальных поворотов. Количество независимых силовых постоянных первой координационной сферы обычно удается сократить до небольшого числа. Делается это с помощью преобразования матрицы силовых постоянных общего вида. При этом используются все те преобразования, которые оставляют инвариантом вектор, параллельный направлению рассматриваемой силовой постоянной, или изменяют данный вектор не противоположный. Результат получаем, решая систему уравнений (17) или (18) ^{15/}. Система уравнений для трансляционно-трансляционных (RR) и торсионно-торсионных (ΘΘ) силовых постоянных существенно отличается от системы уравнений для трансляционно-торсионных (RΘ) постоянных. Это приводит к различной симметрии матриц.

Итак, силовые постоянные первой координационной сферы в направлении вектора $\vec{r}(12)$ имеют следующую форму:

$$-\Phi^{(RR)}(0,000) = \begin{pmatrix} C_1 & D_1 & D_1 \\ D_1 & C_1 & D_1 \\ D_1 & D_1 & C_1 \end{pmatrix}; \quad -\Phi^{(RΘ)}(0,000) = \begin{pmatrix} 0 & P_1 & -P_1 \\ -P_1 & 0 & P_1 \\ P_1 & -P_1 & 0 \end{pmatrix};$$

а в противоположном направлении:

$$-\Phi^{(RR)}(0,\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \begin{pmatrix} C_2 & D_2 & D_2 \\ D_2 & C_2 & D_2 \\ D_2 & D_2 & C_2 \end{pmatrix}; \quad -\Phi^{(RΘ)}(0,\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \begin{pmatrix} 0 & -P_2 & P_2 \\ P_2 & 0 & -P_2 \\ -P_2 & P_2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Инверсия не является элементом группы T_d . Поэтому возникает различие между значениями постоянных для противоположных направлений. Матрицы в остальных направлениях получаются при помощи формул преобразования (18) ^{15/} и соответствующих представлений элементов симметрии.

Матрицы силовых постоянных второй координационной сферы выглядят следующим образом:

$$-\Phi^{(RR)}(0,100) = \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}; \quad -\Phi^{(RΘ)}(0,100) = \begin{pmatrix} E & 0 & 0 \\ 0 & F & 0 \\ 0 & 0 & F \end{pmatrix};$$

$$-\Phi^{(ΘΘ)}(0,100) = \begin{pmatrix} M & 0 & 0 \\ 0 & N & 0 \\ 0 & 0 & N \end{pmatrix}; \quad -\Phi^{(RΘ)}(0,100) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & R & Q \\ 0 & -Q & -R \end{pmatrix}.$$

Вводятся некоторые постоянные третьей координационной сферы, а именно:

$$-\Phi^{(RΘ)}(0,110) = \begin{pmatrix} Z & W & T \\ -W & -Z & -T \\ U & -U & 0 \end{pmatrix}.$$

Всеми остальными постоянными пренебрегается (кроме взаимодействия точечных зарядов, которое учитывается другим способом).

Итак, число независимых силовых постоянных сократилось до 18, из которых 8 определены кулоновским взаимодействием.

Матрицы нулевой координационной сферы имеют вид:

$$-\bar{\Phi}^{(RR)}(0,000) = \begin{pmatrix} a_0 & 0 & 0 \\ 0 & a_0 & 0 \\ 0 & 0 & a_0 \end{pmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(RR)}(2,2) = \begin{pmatrix} b_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 & 0 \\ 0 & 0 & b_0 \end{pmatrix};$$

$$-\bar{\Phi}^{(\theta\theta)}(0,000) = \begin{pmatrix} c_0 & 0 & 0 \\ 0 & c_0 & 0 \\ 0 & 0 & c_0 \end{pmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(R\theta)}(0,000) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Все введенные силовые постоянные образуют матрицу размерности 9×9 , зависящую только от индексов m, n (m, n - адреса элементарных ячеек).

$$\bar{\Phi}(m, n) = \begin{pmatrix} \bar{\Phi}^{(RR)}(1,1); & \bar{\Phi}^{(RR)}(1,2); & \bar{\Phi}^{(R\theta)}(1,2); \\ \bar{\Phi}^{(RR)}(2,1); & \bar{\Phi}^{(RR)}(2,2); & \bar{\Phi}^{(R\theta)}(2,2); \\ \bar{\Phi}^{(\theta R)}(2,1); & \bar{\Phi}^{(\theta R)}(2,2); & \bar{\Phi}^{(\theta\theta)}(2,2); \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Введение матриц $\bar{\Phi}(m, n)$ облегчает вычисление элементов динамической матрицы.

Силовые постоянные нулевой координационной сферы легко определить через остальные благодаря соотношениям (11) и (13)^{/5/}, которые являются результатом инвариантности потенциальной энергии кристалла относительно его сдвига и поворота в пространстве, т.е.

$$a_0 = -2[A + 2B + 2(C_1 + C_2)]$$

$$b_0 = -2[E + 2F + 2(C_1 + C_2)] \quad (3)$$

$$c_0 = -2[2(M + 2N) - 8\tau_0(P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T)].$$

Аммониевый ион рассматривается как точечный заряд и некоторый остаток, включающий все мультиполи. Элементы динамической матрицы являются рядами Фурье силовых постоянных. Их вычисление разбивается на два этапа. На первом этапе кулоновское

взаимодействие точечных зарядов, входящее только в силовые постоянные (RR) , вычисляется методом Эвальда^{/15,16/}, в котором быстрая сходимость рядов (8)^{/5/} достигается разбиением суммы по прямой решетке \vec{r} на две: затухающую сумму по \vec{r} и сумму по обратной решетке $\vec{r}(\vec{h})$.

На втором этапе учитывается оставшее взаимодействие. Его кулоновская часть определяет значение силовых постоянных $(R\theta)$ и $(\theta\theta)$. Поскольку это взаимодействие быстро падает с расстоянием, то можно учесть только первые координационные сферы, а тем самым оборвать ряд (8)^{/5/} на нескольких членах.

В результате получается динамическая матрица размерности 9×9 , являющаяся эрмитовой с комплексными элементами. Поскольку в расчетах неудобно оперировать комплексными числами, разбиваем динамическую матрицу на действительную и мнимую части: $\bar{C} = \bar{R} + i\bar{I}$. Собственные значения $\lambda_1 = \omega_1^2, \lambda_2 = \omega_2^2$ и векторы $\vec{w} = \vec{a} + i\vec{b}$ секулярного уравнения $\bar{C}\vec{w} = \lambda\vec{w}$ находим из уравнения

$$\begin{pmatrix} \bar{R} & -\bar{I} \\ \bar{I} & \bar{R} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \Lambda \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix}; \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Размерность динамической матрицы увеличилась вдвое, но все ее элементы действительны, а сама матрица стала симметричной

$$\begin{pmatrix} \bar{R} & -\bar{I} \\ \bar{I} & \bar{R} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11}^{(R)} & C_{12}^{(R)} & C_{13}^{(R)} & D_{11}^{(R)} & D_{12}^{(R)} & D_{13}^{(R)} & 0 & K_{11}^{(R)} & K_{12}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{21}^{(R)} & C_{22}^{(R)} & C_{23}^{(R)} & D_{21}^{(R)} & D_{22}^{(R)} & D_{23}^{(R)} & -K_{11}^{(R)} & 0 & K_{12}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{31}^{(R)} & C_{32}^{(R)} & C_{33}^{(R)} & D_{31}^{(R)} & D_{32}^{(R)} & D_{33}^{(R)} & -K_{11}^{(R)} & 0 & K_{12}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{11}^{(R)} & C_{12}^{(R)} & C_{13}^{(R)} & D_{11}^{(R)} & D_{12}^{(R)} & D_{13}^{(R)} & I_{11}^{(R)} & I_{12}^{(R)} & I_{13}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{21}^{(R)} & C_{22}^{(R)} & C_{23}^{(R)} & D_{21}^{(R)} & D_{22}^{(R)} & D_{23}^{(R)} & I_{11}^{(R)} & I_{12}^{(R)} & I_{13}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{31}^{(R)} & C_{32}^{(R)} & C_{33}^{(R)} & D_{31}^{(R)} & D_{32}^{(R)} & D_{33}^{(R)} & I_{11}^{(R)} & I_{12}^{(R)} & I_{13}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{11}^{(R)} & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{21}^{(R)} & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{31}^{(R)} & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{11}^{(R)} & C_{12}^{(R)} & C_{13}^{(R)} & D_{11}^{(R)} & D_{12}^{(R)} & D_{13}^{(R)} & 0 & K_{11}^{(R)} & K_{12}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} & 0 \\ C_{21}^{(R)} & C_{22}^{(R)} & C_{23}^{(R)} & D_{21}^{(R)} & D_{22}^{(R)} & D_{23}^{(R)} & -\frac{1}{L_1} & 0 & K_{12}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{31}^{(R)} & C_{32}^{(R)} & C_{33}^{(R)} & D_{31}^{(R)} & D_{32}^{(R)} & D_{33}^{(R)} & -\frac{1}{L_1} & 0 & K_{12}^{(R)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} \\ C_{11}^{(R)} & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{21}^{(R)} & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{31}^{(R)} & 0 & 0 & -\frac{1}{L_1} & -\frac{1}{L_2} & -\frac{1}{L_3} & L_{11}^{(R)} & 0 & -\frac{1}{L_4} & -\frac{1}{L_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

где элементы определены формулами:

$$C_{xx}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{h} \left\{ \frac{e^2}{8\pi_0} \left[\frac{1}{r_{xx}''} - \frac{16\pi}{3r_{xx}''} \right] + 2[A + 2(B + C_1 + C_2)] - 2A \cos 2\pi q_x - 2B(\cos 2\pi q_y + \cos 2\pi q_z) \right\},$$

(xx, yy, zz);

$$C_{yy}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{h} \left\{ \frac{e^2}{8\pi_0} \left[\frac{1}{r_{yy}''} - \frac{16\pi}{3r_{yy}''} \right] \right\}; \quad (xy, xz, yz);$$

$$C_{zz}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{h} \left\{ \frac{e^2}{8\pi_0} \left[\frac{1}{r_{zz}''} - \frac{16\pi}{3r_{zz}''} \right] + 2[E + 2(F + G_1 + G_2)] - 2E \cos 2\pi q_x - 2F(\cos 2\pi q_y + \cos 2\pi q_z) \right\},$$

(xx, yy, zz);

$$C_{xy}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{h} \left\{ \frac{e^2}{8\pi_0} \left[\frac{1}{r_{xy}''} - \frac{16\pi}{3r_{xy}''} \right] \right\}; \quad (xy, xz, yz);$$

$$D_{xx}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{h^2} \left\{ \frac{16\pi e^2}{8\pi_0^2} \left[-\frac{1}{r_{xx}''} + \frac{1}{r_{xx}''} \right] - 4(C_1 + C_2) \cos \pi q_x \cos \pi q_y \cos \pi q_z \right\}; \quad (xx, yy, zz);$$

$$L_{xx}^{00}(\vec{h}) = -\frac{4(C_1 - C_2)}{\sqrt{h_x h_z}} \sin \pi q_x \sin \pi q_y \sin \pi q_z; \quad (xx, yy, zz);$$

$$D_{xy}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{h^2} \left\{ \frac{16\pi e^2}{8\pi_0^2} \left[-\frac{1}{r_{xy}''} + \frac{1}{r_{xy}''} \right] + 4(D_1 + D_2) \sin \pi q_x \sin \pi q_y \cos \pi q_z \right\}; \quad (xy, xz, yz);$$

$$L_{xy}^{00}(\vec{h}) = \frac{4(D_1 - D_2)}{\sqrt{h_x h_z}} \cos \pi q_x \cos \pi q_y \sin \pi q_z; \quad (xy, xz, yz);$$

$$K_{xy}^{00}(\vec{h}) = \frac{4(P_1 - P_2)}{\sqrt{h_x h_z}} \sin \pi q_x \sin \pi q_y \cos \pi q_z; \quad K_{yz}^{00}(\vec{h}) = \frac{4(P_2 - P_1)}{\sqrt{h_x h_z}} \cos \pi q_x \sin \pi q_y \sin \pi q_z;$$

$$K_{xz}^{00}(\vec{h}) = -\frac{4(P_2 - P_1)}{\sqrt{h_x h_z}} \sin \pi q_x \cos \pi q_y \sin \pi q_z; \quad (8)$$

$$L_{xy}^{00}(\vec{h}) = \frac{4(P_1 + P_2)}{\sqrt{h_x h_z}} \cos \pi q_x \cos \pi q_y \sin \pi q_z; \quad (xy, xz, yz);$$

$$C_{xx}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{\sqrt{h_x h_z}} (\cos 2\pi q_y - \cos 2\pi q_z) (2R - 4z \cos 2\pi q_x); \quad (xx, yy, zz);$$

$$K_{xy}^{00}(\vec{h}) = \frac{4W}{\sqrt{h_x h_z}} \sin 2\pi q_x \sin 2\pi q_y; \quad K_{yz}^{00}(\vec{h}) = \frac{4W}{\sqrt{h_x h_z}} \sin 2\pi q_y \sin 2\pi q_z;$$

$$K_{xz}^{00}(\vec{h}) = -\frac{4W}{\sqrt{h_x h_z}} \sin 2\pi q_x \sin 2\pi q_z;$$

$$L_{xy}^{00}(\vec{h}) = -\frac{2 \sin 2\pi q_x}{\sqrt{h_x h_z}} [Q - 2T \cos 2\pi q_x + 2U \cos 2\pi q_y]; \quad (xy, xz, yz);$$

$$L_{yz}^{00}(\vec{h}) = -\frac{2 \sin 2\pi q_z}{\sqrt{h_x h_z}} [Q - 2T \cos 2\pi q_y + 2U \cos 2\pi q_x]; \quad (yx, zx, zy);$$

$$C_{xx}^{00}(\vec{h}) = \frac{1}{h_x} (2(M + 2N) - 8\tau(P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T) - 2M \cos 2\pi q_x - 2N(\cos 2\pi q_y + \cos 2\pi q_z));$$

(xx, yy, zz);

$$g_{xy}^{11} = g_{xy}^{22} = 4\pi \sum_{\vec{h}} \frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2} e^{-\frac{\pi}{2} [(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2]}$$

кроме $\vec{h} = (000)$

$$g_{xy}^{22} = g_{xy}^{21} = 4\pi \sum_{\vec{h}} \frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2} e^{-\frac{\pi}{2} [(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2]}$$

кроме $\vec{h} = (000)$

$$H_{xy}^{11} = 8 \sum_{\vec{h}} \left[-f(l) \delta_{xy} + g(l) \frac{l_x l_y}{l^2} \right] \cos \pi (q_x l_x + q_y l_y + q_z l_z)$$

или \vec{h} кроме $\vec{h} = (000)$

$$H_{xy}^{22} = H_{xy}^{11}; \quad H_{xy}^{12} = H_{xy}^{21}; \quad f(l) = \frac{1}{l^2} e^{-\frac{\pi}{2} l^2} + \frac{1}{l^3} \Psi(\sqrt{\frac{\pi}{2}} l^2);$$

$$g(l) = \sqrt{2} e^{-\frac{\pi}{2} l^2} (\pi + \frac{z}{l}) + \frac{3}{l^3} \Psi(\sqrt{\frac{\pi}{2}} l^2);$$

$$\Psi(\sqrt{\frac{\pi}{2}} l^2) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{\pi}{2}} l^2} e^{-\eta^2} d\eta;$$

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2,$$

где $\vec{k} = \frac{1}{2\pi_0} \vec{q}; \quad \vec{K} = \frac{1}{2\pi_0} \vec{h};$

$$\vec{R}_\mu^0 - \vec{R}_\nu^n = \begin{cases} r_0 \vec{l} (l_1 l_2 l_3) & \text{при } \mu = \nu \text{ (} l_i \text{ - четное)} \\ r_0 \vec{m} (m_1 m_2 m_3) & \text{при } \mu \neq \nu \text{ (} m_i \text{ - нечетное)} \end{cases}$$

Все остальные элементы матрицы (5) получаются циклической перестановкой индексов xyz, yzx, zxy .

Определение значений силовых постоянных

Как уже было сказано, силовые постоянные $(R\theta)$ и $(\theta\theta)$ определяются из кулоновского потенциала. Для их вычисления нужно дважды продифференцировать потенциальную энергию кулоновского взаимодействия. Соответствующие вторые производные (22) и (23)^{5/} будут силовыми постоянными. Суммирование по pq проводится по атомам водорода рассматриваемых аммониевых ионов. В фазе III аммониевые ионы ориентированы параллельно друг другу. Поэтому

$$\vec{d}_p = \frac{a}{\sqrt{3}} (111), \quad \frac{a}{\sqrt{3}} (\bar{1}\bar{1}1), \quad \frac{a}{\sqrt{3}} (\bar{1}1\bar{1}), \quad \frac{a}{\sqrt{3}} (1\bar{1}\bar{1}),$$

$$\vec{d}_q = \frac{a}{\sqrt{3}} (111), \quad \frac{a}{\sqrt{3}} (\bar{1}\bar{1}1), \quad \frac{a}{\sqrt{3}} (\bar{1}1\bar{1}), \quad \frac{a}{\sqrt{3}} (1\bar{1}\bar{1}).$$

Таким образом, получаются постоянные $P_1^{(c)}, P_2^{(c)}, Q, R, T, W, z, u, m, n$.

На малых расстояниях действует также некулоновский потенциал. Поэтому силовые постоянные первой координационной сферы складываются из кулоновских $P_1^{(c)}, P_2^{(c)}$ и некулоновских постоянных $P_1^{(w)}, P_2^{(w)}$, т.е. $P_1 = P_1^{(c)} + P_1^{(w)}, P_2 = P_2^{(c)} + P_2^{(w)}$.

Значения некоторых силовых постоянных определены из экспериментальных значений частот торсионных колебаний $\omega_{\text{тор}}(q=0)$ аммониевого иона и частот оптических поперечных колебаний $\omega_{\text{п}}(q=0)$. При решении динамической матрицы (5) при $q=0$ получаем

$$\omega_{\text{тор}}^2(q=0) = -\frac{8\tau_0}{I_2}(P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T) \quad (7)$$

$$\omega_{\text{п}}^2(q=0) = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \left[-\frac{e^2}{8\tau_0^2} \frac{4\pi}{3} + 4(C_1 + C_2)\right], \quad (8)$$

где I_2 - момент инерций аммониевого иона.

Из анализа комбинационных линий инфракрасного поглощения получено $\omega_{\text{тор}} = 73,82 \cdot 10^{12}$ 1/сек^{13/}. Ряд экспериментов по неупругому рассеянию медленных нейтронов^{17-20/} дает более менее близкие значения частот торсионных колебаний. В расчетах принимаем значение $\omega_{\text{тор}} = 74,43 \cdot 10^{12}$ 1/сек (48 мэв), данное последней работой^{20/}, из которого получаем величину суммы $P_1^{(M)} + P_2^{(M)}$.

Частота оптических поперечных колебаний $\omega_{\text{п}}(q=0) = 34,84 \cdot 10^{12}$ 1/сек дана в работах^{12,13/}.

Метод длинных волн дает возможность связать силовые постоянные с упругими постоянными. Для кубического кристалла имеется три независимых упругих постоянных: C_{11}, C_{12}, C_{44} . Используя формулу (57)^{5/}, в которой учитываются торсионные степени свободы, получаем

$$C_{11} = [xxxx] + (xyxy) \quad (9)$$

$$C_{12} = 2[xyxy] - [xyxy] + (xyxy) - (xyxy) + (xyxy)$$

$$C_{44} = [xyxy] + (xyxy),$$

где скобками обозначаются некоторые совокупности силовых постоянных. Квадратные скобки зависят только от постоянных (RR) .

Можно показать, что матрица $\bar{C}_{ij}^{(RR)}$ (28)^{5/} является нулевой матрицей. Из этого следует, что круглые скобки (45)^{5/}, кроме $(\gamma\lambda)$ ⁽⁰⁰⁰⁰⁾, равны нулю. После несложных расчетов получаем:

$$(xxxx) = 0$$

$$(xyxy) = 0$$

$$(xyxy) = \frac{2\tau_0}{\nu_a}(P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T) \quad (10)$$

$$(xyxy) = -\frac{2\tau_0}{\nu_a}(P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T).$$

После введения этих выражений в уравнения (9) получаем:

$$C_{11} = 2,804 \frac{e^2}{2\tau_0 \nu_a} + \frac{4\tau_0^2}{\nu_a}(A + E + C_1 + C_2)$$

$$C_{12} = -2,758 \frac{e^2}{2\tau_0 \nu_a} + \frac{4\tau_0^2}{\nu_a}(2D_1 + 2D_2 - C_1 - C_2 - B - F) + \frac{I_2 \omega_{\text{тор}}^2(q=0)}{2\nu_a} \quad (11)$$

$$C_{44} = -1,402 \frac{e^2}{2\tau_0 \nu_a} + \frac{4\tau_0^2}{\nu_a}(B + F + C_1 + C_2) - \frac{I_2 \omega_{\text{тор}}^2(q=0)}{4\nu_a}.$$

Первый член в каждом выражении соответствует кулоновскому взаимодействию точечных зарядов.

При отсутствии торсионных степеней свободы и взаимодействии только центральными силами должно выполняться соотношение Коши $C_{12} = C_{44}$. Торсионные степени свободы вносят поправку порядка $C_{12} - C_{44} = \frac{3I_2 \omega_{\text{тор}}^2(q=0)}{4\nu_a}$.

Измерения упругих постоянных хлористого аммония проводились не ниже 200°K ^{21/}, когда $C_{11} = 4,354 \cdot 10^{11}$ дин/см², $C_{12} = 1,384 \cdot 10^{11}$ дин/см²; $C_{44} = 1,122 \cdot 10^{11}$ дин/см². Разность $C_{12} - C_{44} = 0,277 \cdot 10^{11}$ дин/см² близка к значению $\frac{3I_2 \omega_{\text{тор}}^2(q=0)}{4\nu_a} = 0,3414 \cdot 10^{11}$ дин/см², полученному из значения частот торсионных колебаний в фазе III . В неупорядоченной фазе II эта разность мала и равна $C_{12} - C_{44} = 0,020 \cdot 10^{11}$ дин/см²^{21/}.

Из перечисленных экспериментальных данных возможно определить только пять из десяти неизвестных силовых постоянных. Поэтому принимается следующее. Постоянные первой координационной сферы равны между собой: $C_1 = C_2$ и $D_1 = D_2$. Такие же равенства выполняются при взаимодействии центральными силами. Далее предполагается, что взаимодействия ближайших ионов хлора (A,B) и ближайших аммониевых ионов (E,F) между собой одинаковы, т.е. $A = E$ и $B = F$. Последнее предположение не влияет существенно на результаты, так как значения этих постоянных малы. Также предположено, что $P_1^{(M)} = P_2^{(M)}$. Численные значения всех силовых постоянных приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Значения силовых постоянных

A = -2148 дин/см	E = -2148 дин/см	Z = -520,5 · 10 ⁻⁸ дин
B = 319 дин/см	F = 319 дин/см	U = -1,8 · 10 ⁻⁸ дин
C ₁ = 5031,5 дин/см	P ₁ = 489,1 · 10 ⁻⁸ дин	T = -78,7 · 10 ⁻⁸ дин
C ₂ = 5031,5 дин/см	P ₂ = -1925,1 · 10 ⁻⁸ дин	W = 187,1 · 10 ⁻⁸ дин
D ₁ = 6589,5 дин/см	Q = -398,7 · 10 ⁻⁸ дин	M = -17,7 · 10 ⁻¹⁸ дин·см
D ₂ = 6589,5 дин/см	R = -787,9 · 10 ⁻⁸ дин	N = -78,5 · 10 ⁻¹⁸ дин·см.

Результаты и выводы

В результате решения динамической матрицы (5) получаются дисперсионные кривые и спектры частот (60)^{1/5}. Спектры частот получены в виде гистограмм из решения динамической матрицы в 2640 точках \vec{q} пространства в первой зоне Бриллюэна. Шаг гистограммы $\Delta\omega = 1,57 \cdot 10^{12}$ 1/сек.

Дисперсионные кривые представлены на рис. 2. Ветви трансляционных колебаний расположены ниже, чем торсионных, которые почти горизонтальны и незначительно расходятся с возрастанием \vec{q} . Такое их поведение приводит к острому пику в спектре частот.

На рис. 3 представлены спектры частот соответственно трансляционных колебаний ионов хлора и аммониевых ионов, торсионных колебаний аммониевых ионов и полный спектр частот. Из неупругого рассеяния медленных нейтронов можно определить положение максимума спектра трансляционных колебаний аммониевых ионов. В разных работах даются положения максимума при 23 мэв^{17/}, 22,2 мэв^{18/} и 22,3 мэв^{20/}. Эти величины находятся в хорошем согласии с данными этих расчетов.

Пик торсионных колебаний представлен также на рис. 4. Эта гистограмма получена при уменьшенном шаге $\Delta\omega = 0,30 \cdot 10^{12}$ 1/сек. Ширина пика на половине высоты равна приблизительно $\Delta\omega = 0,48 \cdot 10^{12}$ 1/сек (0,32 мэв). Если же предположить, что $P_1^{(N)} = 0$ (вместо $P_1^{(N)} = P_2^{(N)}$), ширина увеличится до $\Delta\omega = 0,75 \cdot 10^{12}$ 1/сек. Поскольку неизвестно соотношение между постоянными $P_1^{(N)}$ и $P_2^{(N)}$, то можно судить лишь о порядке величины $\Delta\omega$.

Проанализируем, насколько получаемые результаты чувствительны к принимаемым соотношениям между силовыми постоянными. Наибольшие изменения проявляются на границе зоны Бриллюэна. Не наблюдается каких-либо изменений для ветвей торсионных колебаний. Разница в частотах на границе зоны Бриллюэна между вариантами $A = \frac{1}{2}E$ и

$A = E$ составляет около $0,78 \cdot 10^{12}$ 1/сек для оптической продольной ветви в направлении [100] (ветви остальных колебаний не изменяются) и $10 \cdot 10^{12}$ 1/сек - для всех ветвей в направлении [111]. Постоянные C_1 и C_2 влияют на дисперсионные кривые только в направлении [111]. Разница в частотах между вариантами $C_1 = \frac{1}{2}C_2$ и $C_1 = C_2$ достигает $7,7 \cdot 10^{12}$ 1/сек. Принятие соотношения $D_1 = \frac{1}{2}D_2$ приводит к подъему оптических и снижению поперечных акустических ветвей на величину порядка $10,8 \cdot 10^{12}$ 1/сек по сравнению с $D_1 = D_2$.

Дисперсионные кривые и спектры частот для ND_4Cl получены при тех же значениях силовых постоянных с заменой массы атома водорода на массу атома дейтерия. В итоге пик торсионных колебаний получается при $\omega_{top} = 52,63 \cdot 10^{12}$ 1/сек, а ширина его увеличивается в 1,31 раза. Результаты измерений дают значения $53,82 \cdot 10^{12}$ 1/сек^{18/} и $52,94 \cdot 10^{12}$ 1/сек^{18/}. Максимум спектра частот трансляционных колебаний аммониевого иона сдвигается до 20 мэв.

Полученные результаты показывают, что расчеты дисперсионных кривых и спектров частот кристаллов с учетом торсионных колебаний сильносвязанных групп атомов вполне осуществимы. Нужно, однако, сказать, что число силовых постоянных, которые нужно в данной проблеме учитывать, будет больше, чем количество измеряемых параметров, из которых определяются значения этих постоянных. Эту трудность можно преодолеть только измерением дисперсионных кривых таких веществ.

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

Л и т е р а т у р а

1. Asano S., Tomishina Y. J. Phys. Soc. Japan 12, 346, 890, 900 (1957).
2. Sandor E. Acta Crystal. 15, 463 (1962).
3. Hahn H., Biem W. Phys. Stat. Sol. 3, 1911, 1927 (1963).
4. Cochran W., Pawley G. S. Proc. Roy. Soc. 280A, 1 (1964).
5. Parlinski K. Преприят ОИЯ Р-3080, Дубна 1966.
6. Wyckoff R.W.G. "Crystal structures" New York vol. I. (1951).
7. Goldsmith H.H., Hurst D.G. Phys. Rev. 86, 797 (1952).
8. Levy H.A., Peterson S.W. Phys. Rev. 86, 766 (1952), J. Chem. Phys. 21, 366¹⁹ (1953).
9. Frenkel J. Acta Physicochimica 3, 23 (1935).
10. Nagamiya T. Proc. Phys. Math. Soc. Japan 24, 137 (1942).

11. Gutowsky H.S., Pake G.R., Bersehn R. J.Chem.Phys. 22, 643, 651(1954).
12. Pohlman R. Zeit.f.Physik 79, 394(1932).
13. Wagner R.L., Horning D.F.J.Chem.Phys. 18, 296(1950).
14. Monzies A.C., Mills H.H. Proc.Roy.Soc.Lond. 148A, 407(1935).
15. Ewald P.P. Ann.d.Phys. 54, 519, 557 (1917).
16. Kellermann E.W. Phyl. Trans.Roy.Soc. 238A, 513 (1940).
17. Woods A.D.B. Brockhouse B.N., Sakomoto M., Sinclair R.N. Symp.Inelastic Neut.Scatt.p. 487(1961).
18. Venkataraman G., Usha K., Iyengar P.K., Vijayaraghavan P.E. Roy. A.P. Symp.Inelastic Neut.Scatt. vol II p. 253(1963), Vol. II p. 347 (1965), Solid State Comm. 2, 17(1964).
19. Bajorek A., Matchechina T.A., Parlinski K. Symp.Inelastic Neut.Scatt. vol. II p. 355 (1965).
20. Parlinski K., Sudnik-Hryniewicz M., Bajorek A., Janik E.A., Olejarczyk W. Panel on Research Applic. Repet.Pulsed Reakt. and Boosters, IAEA Dubna (1966).

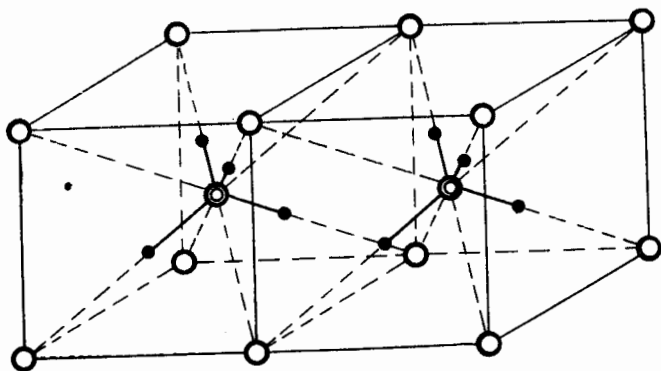


Рис. 1. Кристаллическая структура хлористого аммония в фазе III (ниже $-30,5^{\circ}\text{C}$).

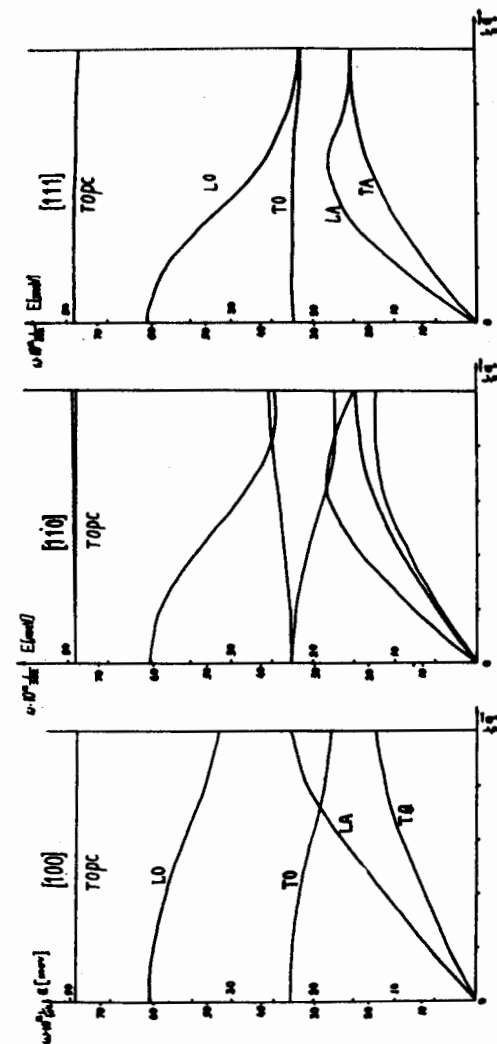


Рис. 2. Дисперсионные кривые хлористого аммония.

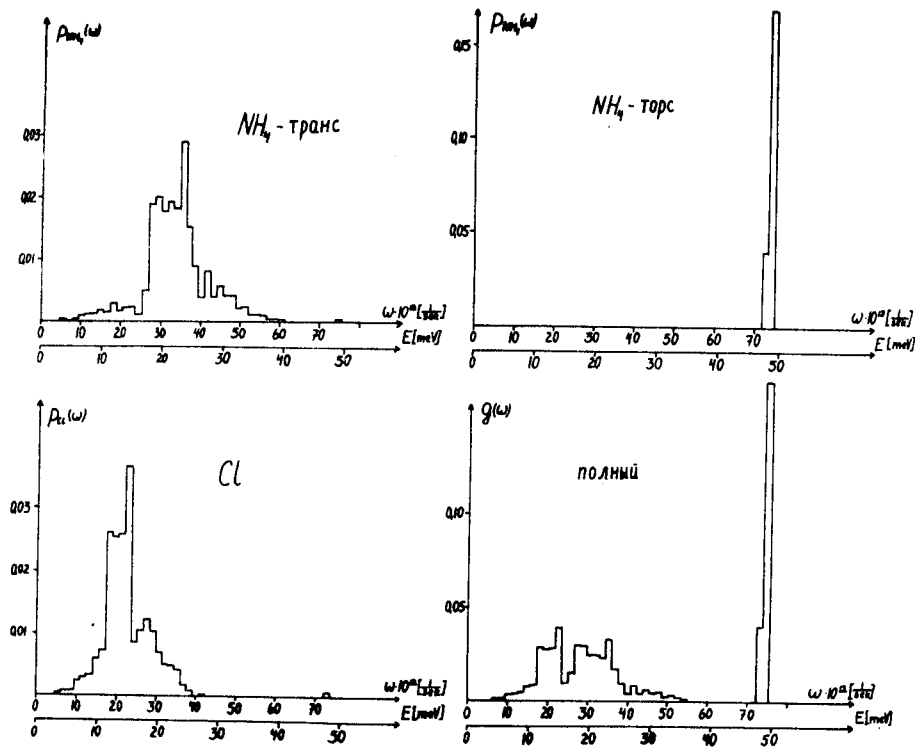


Рис. 3. Спектры частот хлористого аммония.

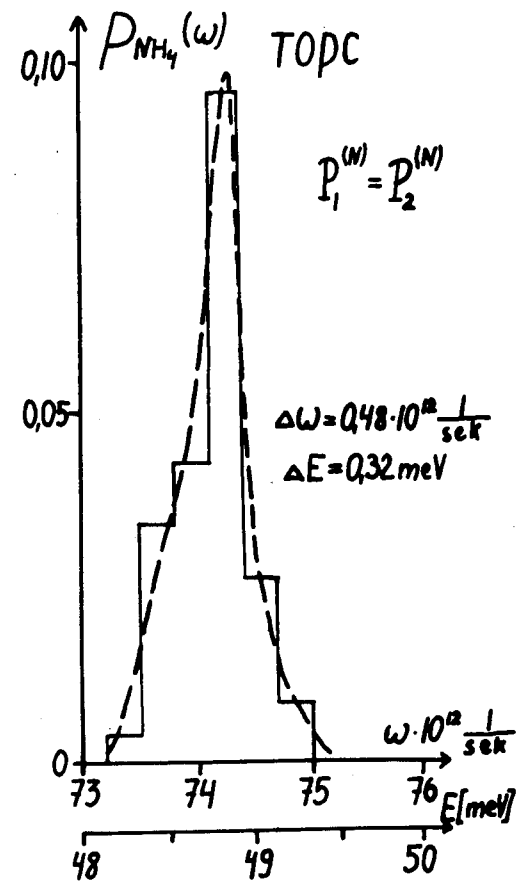


Рис. 4. Спектр частот торсионных колебаний аммониевого иона.