

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ*

Lattice Dynamic of the Ammonium Chloride

К. Парлиньски**

(Поступила в редакцию 8 февраля 1968)

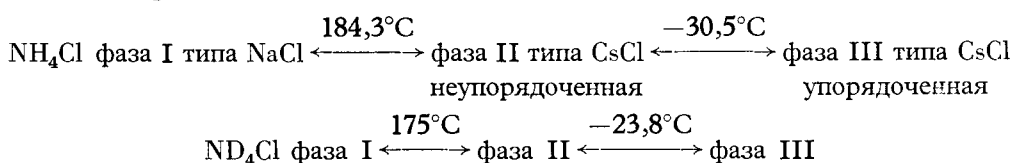
В работе приведен расчет дисперсионных кривых и спектров частот ионного кристалла хлористого аммония в приближении жестких ионов. Полученный спектр частот торсионных колебаний аммониевых ионов имеет форму очень узкого пика с шириной порядка 0,4 мэв.

Введение

Динамику решетки ряда кристаллов, содержащих группы сильносвязанных атомов, можно описывать с помощью приближения, в котором каждая 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 III \rightarrow II объясняется не изменением постоянной решетки ($2r_0 = 3,8756 \times 10^{-8}$ 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].

* Работа исполнена в Объединенном Институте Ядерных Исследований, Лаборатория Нейтронной Физики, Дубна, СССР.

** Адресс: Instytut Fizyki Jądrowej Kraków, Bronowice, Polska.

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 ($r = 1$) — 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 [11] и дифракцией нейтронов [7, 8], принято равным $a = 1,035 \times 10^{-8}$ см. В кристаллической решетке атомы водорода находятся на диагоналях куба элементарной ячейки.

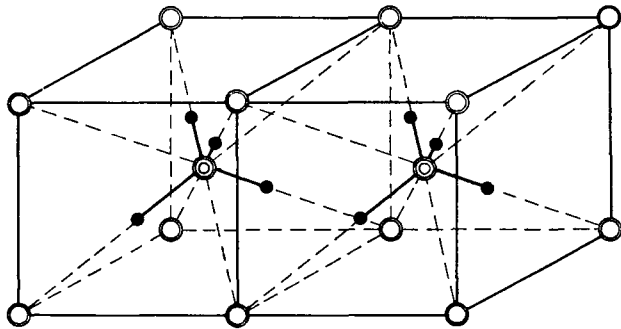


Рис. 1. Кристаллическая структура хлористого аммония в фазе III (ниже $-30,5^{\circ}\text{C}$)

Частоты внутренних колебаний аммониевого иона NH_4^+ равны 322,4; 588,6; 573,9; $272,5 \times 10^{12}$ 1/сек. Для ND_4^+ известны только две первые частоты: 226,9; $233,6 \times 10^{12}$ 1/сек [12—14].

Аммониевый ион считается жестким. Каждому атому водорода приписывается точечный заряд $+\frac{1}{4}e$ [10], а хлора $-e$. Динамической поляризацией 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:

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

где $2r_0$ — длина грани элементарной ячейки,

$\mathbf{l}_m = (l_{mx}, l_{my}, l_{mz})$ — вектор с целочисленными компонентами,

$\mathbf{r}(12) = r_0(111)$ — 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 положения 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 на противоположный. Результат получаем решая систему уравнений (17) или (18) [5]. Система уравнений для трансляционно-трансляционных (RR) и торсионно-торсионных ($\theta\theta$) силовых постоянных существенно отличается от системы уравнений для трансляционно-торсионных ($R\theta$) постоянных. Это приводит к различной симметрии матриц.

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

$$-\bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0, & 000 \\ 1, & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} C_1 & D_1 & D_1 \\ D_1 & C_1 & D_1 \\ D_1 & D_1 & C_1 \end{vmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} 0, & 000 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & P_1 & -P_1 \\ -P_1 & 0 & P \\ P_1 & -P_1 & 0 \end{vmatrix};$$

а в противоположном направлении:

$$-\bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0, & \bar{1}\bar{1}\bar{1} \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} C_2 & D_2 & D_2 \\ D_2 & C_2 & D_2 \\ D_2 & D_2 & C_2 \end{vmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} 0, & \bar{1}\bar{1}\bar{1} \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & -P_2 & P_2 \\ P_2 & 0 & -P_2 \\ -P_2 & P_2 & 0 \end{vmatrix};$$

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 (16) [5] и соответствующих представлений элементов симметрии.

Матрицы силовых постоянных второй координационной сферы выглядят следующим образом:

$$-\bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0, & 100 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0, & 100 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} E & 0 & 0 \\ 0 & F & 0 \\ 0 & 0 & F \end{vmatrix};$$

$$-\bar{\Phi}^{(\theta\theta)} \begin{pmatrix} 0, & 100 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} M & 0 & 0 \\ 0 & N & 0 \\ 0 & 0 & N \end{vmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} 0, & 100 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & R & Q \\ 0 & -Q & -R \end{vmatrix};$$

Вводятся некоторые постоянные третьей координационной сферы, а именно:

$$-\bar{\Phi}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} 0, & 110 \\ & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} Z & W & T \\ -W & -Z & -T \\ U & -U & 0 \end{vmatrix}$$

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:

$$-\bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0, & 000 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} a_0 & 0 & 0 \\ 0 & a_0 & 0 \\ 0 & 0 & a_0 \end{vmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(RR)} \begin{pmatrix} 0, & 000 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} b_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 & 0 \\ 0 & 0 & b_0 \end{vmatrix};$$

$$-\bar{\Phi}^{(\theta\theta)} \begin{pmatrix} 0, & 000 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} c_0 & 0 & 0 \\ 0 & c_0 & 0 \\ 0 & 0 & c_0 \end{vmatrix}; \quad -\bar{\Phi}^{(R\theta)} \begin{pmatrix} 0, & 000 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

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

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

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.

$$\begin{aligned} a_0 &= -2[A + 2B + 2(C_1 + C_2)] \\ b_0 &= -2[E + 2F + 2(C_1 + C_2)] \\ c_0 &= -2[2(M + 2N) - 8r_0(P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T)] \end{aligned} \quad (3)$$

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 \mathbf{n} на две: затухающую сумму по \mathbf{n} и сумму по обратной решетке $\mathbf{K}(\mathbf{h})$.

На втором этапе учитывается остальное 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 $\lambda_1 = \omega_1^2, \lambda_2 = \omega_2^2, \dots$ и векторы $\mathbf{w} = \mathbf{a} + i\mathbf{b}$ секулярного уравнения $\bar{C}\mathbf{w} = \lambda\mathbf{w}$ находим из уравнения

$$\begin{vmatrix} \bar{R} & -\bar{I} \\ \bar{I} & \bar{R} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{vmatrix} = A \begin{vmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{vmatrix}; \quad A = \begin{vmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix}; \quad (4)$$

де Размерность динамической матрицы увеличилась вдвое, но все её элементы действительны, а сама матрица стала симметричной. Её подматрицы имеют вид:

$$\begin{array}{ccccccc}
 C_{xx}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 11 \end{pmatrix} & C_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 11 \end{pmatrix} & C_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 11 \end{pmatrix} & D_{xx}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & D_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & D_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & K_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & K_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} \\
 C_{yy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 11 \end{pmatrix} & C_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 11 \end{pmatrix} & & D_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & D_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & D_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -K_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & K_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} \\
 C_{zz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 11 \end{pmatrix} & & & D_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & D_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & D_{zz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -K_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -K_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 \\
 C_{xx}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{xx}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{xx}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & K_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & K_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} \\
 C_{yy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & & & & & -K_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{yy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & K_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} \\
 & & & & & & -K_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & -K_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & C_{zz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} \\
 & & & & & & C_{xx}^{00} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 & 0 \\
 & & & & & & & C_{yy}^{00} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 \\
 & & & & & & & & C_{zz}^{00} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$\vec{R} =$ (5a)

$$\begin{aligned}
 & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -I_{xx}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -I_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -I_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & -L_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & L_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} \\
 & 0 & 0 & -I_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -I_{yy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -I_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & L_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & -L_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} \\
 & 0 & 0 & -I_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -I_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -I_{zz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & -L_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & L_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 \\
 & I_{xx}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & I_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & I_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & 0 & 0 & -I_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & L_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} \\
 & I_{xy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & I_{yy}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & I_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & 0 & I_{yx}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 & -L_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} \\
 & I_{xz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & I_{yz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & I_{zz}^{RR} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & 0 & -L_{zx}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & L_{zy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 \\
 & 0 & -I_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & L_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & -L_{yx}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & L_{zx}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 & 0 \\
 & I_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & -I_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & L_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 & -L_{xy}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 & 0 \\
 & -L_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & I_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 12 \end{pmatrix} & 0 & -L_{xz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & I_{yz}^{R0} \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{pmatrix} & 0 & 0 & 0
 \end{aligned}$$

-- \bar{I} =

(5b)

Элементы определены формулами:

$$C_{xx}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 11 \end{array} \right) = \frac{1}{M_1} \left\{ \frac{e_1^2}{8r_0^3} \left[G_{xx}^{11} - H_{xx}^{11} - \frac{16\pi}{3\sqrt{2}} \right] + 2[A + 2(B + C_1 + C_2)] - \right. \\ \left. - 2A \cos 2\pi q_x - 2B(\cos 2\pi q_y + \cos 2\pi q_z) \right\}; \quad (xx, yy, zz);$$

$$C_{xy}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 11 \end{array} \right) = \frac{1}{M_1} \left\{ \frac{e_1^2}{8r_0^3} [G_{xy}^{11} - H_{xy}^{11}] \right\}; \quad (xy, xz, yz);$$

$$C_{xx}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 22 \end{array} \right) = \frac{1}{M_2} \left\{ \frac{e_2^2}{8r_0^3} \left[G_{xx}^{11} - H_{xx}^{11} - \frac{16\pi}{3\sqrt{2}} \right] + 2[E + 2(F + C_1 + C_2)] - \right. \\ \left. - 2E \cos 2\pi q_x - 2F(\cos 2\pi q_y + \cos 2\pi q_z) \right\}; \quad (xx, yy, zz);$$

$$C_{xy}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 22 \end{array} \right) = \frac{1}{M_2} \left\{ \frac{e_2^2}{8r_0^3} [G_{xy}^{11} - H_{xy}^{11}] \right\}; \quad (xy, xz, yz);$$

$$D_{xx}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} \left\{ \frac{|e_1| \cdot |e_2|}{8r_0^3} [-G_{xx}^{12} + H_{xx}^{12}] - \right. \\ \left. - 4(C_1 + C_2) \cos \pi q_x \cos \pi q_y \cos \pi q_z \right\}; \quad (xx, yy, zz);$$

$$I_{xx}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = -\frac{4(C_1 - C_2)}{\sqrt{M_1 M_2}} \sin \pi q_x \sin \pi q_y \sin \pi q_z; \quad (xx, yy, zz);$$

$$D_{xy}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} \left\{ \frac{|e_1| \cdot |e_2|}{8r_0^3} [-G_{xy}^{12} + H_{xy}^{12}] + \right. \\ \left. + 4(D_1 + D_2) \sin \pi q_x \sin \pi q_y \cos \pi q_z \right\}; \quad (xy, xz, yz);$$

$$I_{xy}^{RR} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = \frac{4(D_1 - D_2)}{\sqrt{M_1 M_2}} \cos \pi q_x \cos \pi q_y \sin \pi q_z; \quad (xy, xz, yz);$$

$$K_{xy}^{R0} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = \frac{4(P_1 - P_2)}{\sqrt{M_1 I_2}} \sin \pi q_x \sin \pi q_y \cos \pi q_z;$$

$$K_{yz}^{R0} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = \frac{4(P_1 - P_2)}{\sqrt{M_2 I_2}} \cos \pi q_x \sin \pi q_y \sin \pi q_z;$$

$$K_{xz}^{R0} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = -\frac{4(P_1 - P_2)}{\sqrt{M_1 I_2}} \sin \pi q_x \cos \pi q_y \sin \pi q_z;$$

$$L_{xy}^{R0} \left(\begin{array}{c} \mathbf{q} \\ 12 \end{array} \right) = \frac{4(P_1 + P_2)}{\sqrt{M_1 I_2}} \cos \pi q_x \cos \pi q_y \sin \pi q_z; \quad (xy, xz, yz);$$

$$C_{xx}^{R0} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{M_2 I_2}} (\cos 2\pi q_y - \cos 2\pi q_z) (2R - 4Z \cos 2\pi q_x); \quad (xx, yy, zz);$$

$$K_{xy}^{R0} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{matrix} \right) = \frac{4W}{\sqrt{M_2 I_2}} \sin 2\pi q_x \sin 2\pi q_y;$$

$$K_{yz}^{R0} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{matrix} \right) = \frac{4W}{\sqrt{M_2 I_2}} \sin 2\pi q_y \sin 2\pi q_z;$$

$$K_{xz}^{R0} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{matrix} \right) = -\frac{4W}{\sqrt{M_2 I_2}} \sin 2\pi q_x \sin 2\pi q_z;$$

$$L_{xy}^{R0} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{matrix} \right) = -\frac{2 \sin 2\pi q_z}{\sqrt{M_2 I_2}} [Q - 2T \cos 2\pi q_x + 2U \cos 2\pi q_y]; \quad (xy, xz, yz);$$

$$L_{yx}^{R0} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{matrix} \right) = -\frac{2 \sin 2\pi q_z}{\sqrt{M_2 I_2}} [Q - 2T \cos 2\pi q_y + 2U \cos 2\pi q_x]; \quad (yx, zx, zy);$$

$$C_{xx}^{00} \left(\begin{matrix} \mathbf{q} \\ 22 \end{matrix} \right) = \frac{1}{I_2} \{2(M+2N) - 8r_0(P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T) - \\ - 2M \cos 2\pi q_x - 2N(\cos 2\pi q_y + \cos 2\pi q_z)\}; \quad (xx, yy, zz);$$

(6)

$$G_{xy}^{11} = G_{xy}^{22} = 4\pi \sum_{\substack{\mathbf{h} \\ \text{кроме } \mathbf{q} = (000)}} \frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{\pi}{2} [(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2] \right\}$$

$$G_{xy}^{12} = G_{xy}^{21} = 4\pi \sum_{\substack{\mathbf{h} \\ \text{кроме } \mathbf{q} = (000)}} \frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{\pi}{2} [(h_x + q_x)^2 + (h_y + q_y)^2 + (h_z + q_z)^2] \right\} \cos \pi(h_x + h_y + h_z)$$

$$H_{lm}^{11} = 8 \sum_{\substack{\mathbf{l} \text{ или } \mathbf{m} \\ \text{кроме } \mathbf{l} = (000)}} \left[-f(l) \delta_{xy} + g(l) \frac{l_x l_y}{l^2} \right] \times \cos \pi(q_x l_x + q_y l_y + q_z l_z)$$

$$H_{xy}^{22} = H_{xy}^{11}; \quad H_{xy}^{12} = H_{xy}^{21};$$

$$f(l) = \frac{1}{l^2} e^{-\frac{\pi}{2} l^2} + \frac{1}{l^3} \Psi \left(\sqrt{\frac{\pi}{2} l^2} \right);$$

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

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

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

где

$$\mathbf{k} = \frac{1}{2r_0} \mathbf{q}, \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2r_0} \mathbf{h}$$

$$\mathbf{R}_\mu^0 - \mathbf{R}_\nu^v = \begin{cases} r_0 \mathbf{J}(l_1, l_2, l_3) & \text{при } \mu = \nu \text{ (} l_i \text{ — четные)} \\ r_0 \mathbf{m}(m_1, m_2, m_3) & \text{при } \mu \neq \nu \text{ (} m_i \text{ — нечетные)} \end{cases}$$

Все остальные элементы матрицы (5) получаются циклической перестановкой индексов $x y z$, $y z x$, $z x y$.

Определение значений силовых постоянных

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

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

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

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 $P_1^{(N)}$, $P_2^{(N)}$, т.е. $P_1 = P_1^{(c)} + P_1^{(N)}$, $P_2 = P_2^{(c)} + P_2^{(N)}$. Значения некоторых силовых постоянных определены из экспериментальных значений частоты торсионных колебаний $\omega_{\text{тор}}(q=0)$ аммониевого иона и частоты оптических поперечных колебаний $\omega_T(q=0)$. При решении динамической матрицы (5) при $q=0$, получаем

$$\omega_{\text{тор}}^2(q=0) = -\frac{8r_0}{I_2} (P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T) \quad (7)$$

$$\omega_T^2(q=0) = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left[-\frac{e^2}{8r_0^3} \frac{4\pi}{3} + 4(C_1 + C_2) \right] \quad (8)$$

где I_2 — момент инерций аммониевого иона.

Из анализа комбинационных линий инфракрасного поглощения получено $w_{мор} = 73,62 \times 10^{12} \frac{1}{сек}$ [13]. Ряд экспериментов по неупругому рассеянию медленных нейтронов [17—20] дает более менее близкие значения частоты торсионных колебаний. В расчетах принимаем значения $\omega_{мор} = 74,43 \times 10^{10} \frac{1}{сек}$ (49 мэВ), данное последней работой [20], из которого получаем величину суммы $P_1^{(N)} + P_2^{(N)}$.

Частота оптических поперечных колебаний $\omega_T(q=0) = 34,84 \times 10^{12} \frac{1}{сек}$ 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

$$\begin{aligned} c_{11} &= [xxxx] + (xxxx) \\ c_{12} &= 2[xxyy] - [xyxy] + [xyyx] - (xyxy) + (xyyx) \\ c_{44} &= [xyxy] + (xyxy) \end{aligned} \quad (9)$$

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

Можно показать, что матрица $\bar{C}_\gamma^{(RR)}$ (29) [5] является нулевой матрицей. Из этого следует, что круглые скобки (45) [5], кроме $(\gamma\lambda)^{(0000)}$, равны нулю. После несложных расчетов получаем:

$$\begin{aligned} (xxxx) &= 0 \\ (xxyy) &= 0 \\ (xyxy) &= \frac{2r_0}{v_a} (P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T) \\ (xyyx) &= -\frac{2r_0}{v_a} (P_1 + P_2 + Q + 2U - 2T) \end{aligned} \quad (10)$$

После введения этих выражений в уравнения (9) получаем:

$$\begin{aligned} c_{11} &= 2,804 \frac{e^2}{2r_0 v_a} + \frac{4r_0^2}{v_a} (A + E + C_1 + C_2) \\ c_{12} &= -2,758 \frac{e^2}{2r_0 v_a} + \frac{4r_0^2}{v_a} (2D_1 + 2D_2 - C_1 - C_2 - B - F) + \frac{I_2 \omega_{мор}^2 (q=0)}{2v_a} \\ c_{44} &= -1,402 \frac{e^2}{2r_0 v_a} + \frac{4r_0^2}{v_a} (B + F + C_1 + C_2) - \frac{I_2 \omega_{мор}^2 (q=0)}{4v_a} \end{aligned} \quad (11)$$

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 $c_{12} - c_{44} = \frac{3I_2\omega_{тор}^2(q=0)}{4v_a}$.

Измерения упругих постоянных хлористого аммония проводились не ниже 200°K [21], при которой $c_{11} = 4,354 \times 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$; $c_{12} = 1,394 \times 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$; $c_{44} = 1,122 \times 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$. Разность $c_{12} - c_{44} = 0,277 \times 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ близка к значению $\frac{3I_2\omega_{тор}^2(q=0)}{4v_a} = 0,3414 \times 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ полученному из значения частоты торсионных колебаний в фазе III. В неупорядоченной фазе II эта разность мала и равна $c_{12} - c_{44} = 0,020 \times 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ [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 $P_1^{(N)} = P_2^{(N)}$. Численные значения всех силовых постоянных приведены в таблице I.

Таблица I
Значение силовых постоянных

дин/см	дин	дин × см
$A = -2148$	$P_1 = 459,1 \times 10^{-8}$	$M = -17,7 \times 10^{-16}$
$B = 319$	$P_2 = -1925,1 \times 10^{-8}$	$N = -78,5 \times 10^{-16}$
$C_1 = 5031,5$	$Q = -396,7 \times 10^{-8}$	
$C_2 = 5031,5$	$P = -787,9 \times 10^{-8}$	
$D_1 = 6589,5$	$Z = -520,5 \times 10^{-8}$	
$D_2 = 6589,5$	$U = -1,8 \times 10^{-8}$	
$E = -2148$	$T = -78,7 \times 10^{-8}$	
$F = 319$	$W = 157,1 \times 10^{-8}$	

Результаты и выводы

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

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

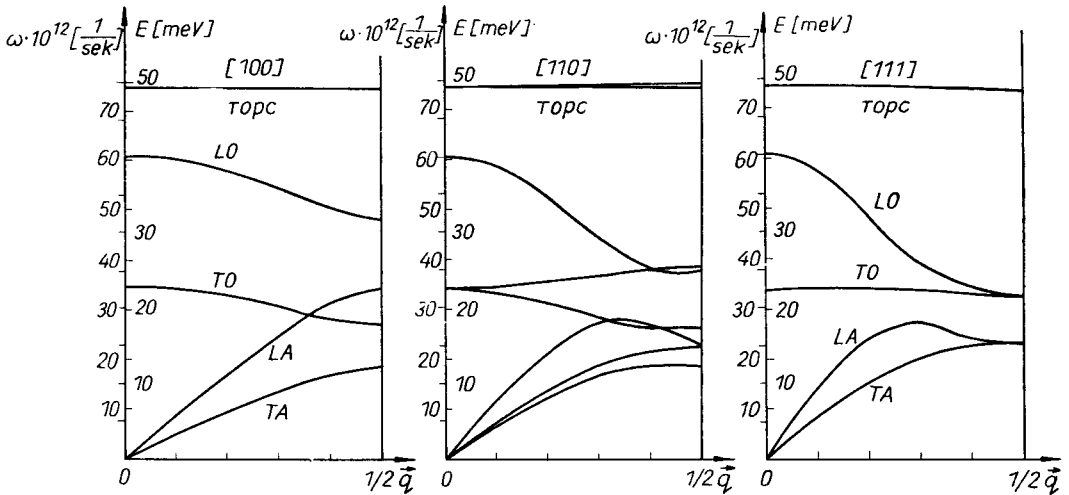


Рис. 2. Дисперсионные кривые хлористого аммония

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 [19], 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 $\Delta\omega = 0,30 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$. Ширина пика на половине высоты равна приблизительно $\Delta\omega = 0,48 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$ (0,32 мэв). Если же предположить, что $P_1^{(N)} = 0$ (вместо $P_1^{(N)} = P_2^{(N)}$), ширина увеличится до $\Delta\omega = 0,75 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$. 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 принятым 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 $0,76 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$ для опти-

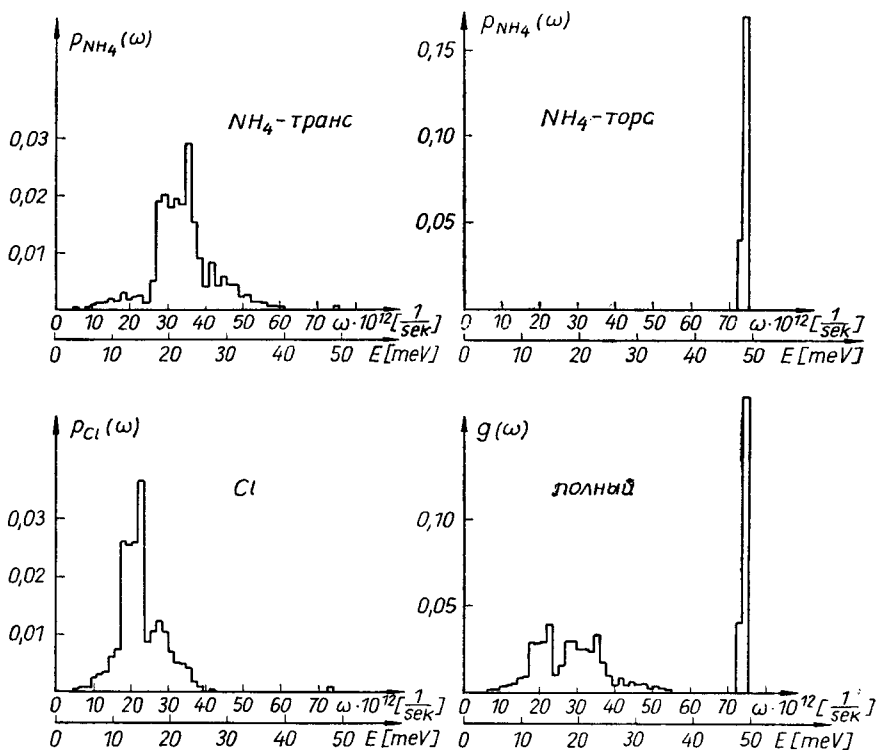


Рис. 3. Спектры частот хлористого аммония

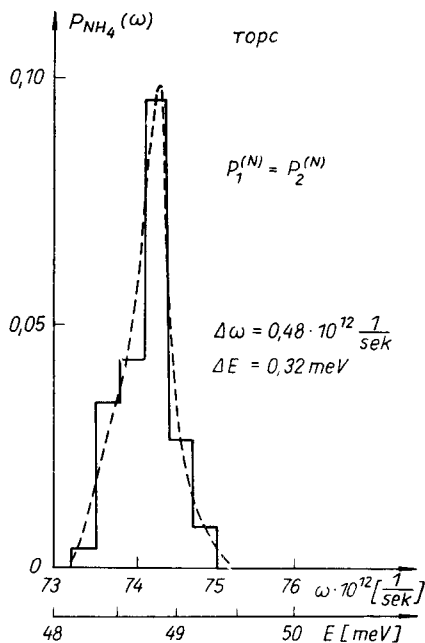


Рис. 4. Спектр частот торсионных колебаний аммониевого иона

ческой продольной ветви в направлении [100], причем ветви остальных колебаний не изменяются, и $10 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$ 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 $7,7 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$. Принятие соотношения $D_1 = \frac{1}{2} D_2$ приводит к подъему оптических и снижению поперечных акустических ветвей на величину порядка $10,6 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$ 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. Витог пик торсионных колебаний получается при $\omega_{\text{тор}} = 52,63 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$, а ширина его увеличивается в 1,31 раза. Результаты измерений дают значения $53,62 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$ [13] и $52,94 \times 10^{12} \frac{1}{\text{сек}}$ [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.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Asano, Y. Tomishina, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 346, 890, 900 (1957).
- [2] E. Sandor, *Acta Cryst.*, **15**, 463 (1962).
- [3] H. Hahn, W. Biem, *Phys. Status Solidi*, **3**, 1911, 1927 (1963).
- [4] W. Cochran, G. S. Pawley, *Proc. Roy. Soc.*, **280A**, 1 (1964).
- [5] K. Parliński, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 1019 (1968)
- [6] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, New York, vol. 1 (1951).
- [7] H. H. Goldsmith, D. G. Hurst, *Phys. Rev.*, **86**, 797 (1952).
- [8] H. A. Levy, S. W. Peterson, *Phys. Rev.*, **86**, 666 (1952); *J. Chem. Phys.*, **21**, 366 (1953).
- [9] J. Frenkel, *Acta Physicochimica*, **3**, 23 (1935).
- [10] T. Nagamiya, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **24**, 137 (1942).
- [11] H. S. Gutowsky, G. R. Pake, R. Bersehn, *J. Chem. Phys.*, **22**, 643, 651 (1954).
- [12] R. Pohlman, *Z. Phys.*, **79**, 394 (1932).
- [13] R. L. Wagner, D. F. Horning, *J. Chem. Phys.*, **18**, 296 (1950).

- [14] A. C. Monzies, H. H. Mills, *Proc. Roy. Soc. (GB)*, **148A**, 407 (1935).
- [15] P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **54**, 519, 557 (1917).
- [16] E. W. Kellermann, *Phil. Trans. (GB)*, **238A**, 513 (1940).
- [17] A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, M. Sakomoto, R. N. Sinclair, *Symp. Inelastic Neut. Scat.*, Vienna, p. 487, IAEA (1961).
- [18] G. Venkataraman, K. Usha, P. Iyengar, P. E. Vijayaraghavan, A. P. Roy, *Symp. Inelastic Neut. Scat.*, Chalk River, vol. II, p. 235, IAEA (1953); Bombay, vol. II, p. 347, IAEA (1965); *Solid State Comm.*, **2**, 17 (1964).
- [19] A. Bajorek, T. A. Matchechina, K. Parliński, *Symp. Inelastic Neut. Scat.*, Bombay, vol. II, p. 355, IAEA (1965).
- [20] K. Parliński, M. Sudnik-Hryniewicz, A. Bajorek, J. A. Janik, W. Olejarczyk, *Panel on Research Applic. Repet. Pulsed React. and Boosters*, Dubna, IAEA (1966).