Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. LI, вып. 3, 1970 г.

ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛЕ ХЛОРИСТОГО РУБИДИЯ, И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЕГО СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А. П. Корольков

Многие явления в твердых телах связаны с колебаниями их кристаллической решетки. Природа комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения почти полностью определяется фононным спектром кристалла. Поэтому для изучения этих явлений необходимо знать частоты колебаний решетки (фононов).

Комбинационное рассеяние света в щелочно-галоидных кристаллах [1, 4, 5, 6] является рассеянием второго порядка, так как обусловлено взаимодействием света одновременно с двумя фононами, имеющими одинаковые импульсы (волновые векторы). Частота рассеянного света определяется равенством

$$\omega_p = \omega_п \pm (\Omega_1 \pm \Omega_2),$$

где $\omega_п$ — частота падающего света; Ω_1 и Ω_2 — частоты фононов.

Поскольку фононный спектр кристалла непрерывен, то и спектр комбинационного рассеяния второго порядка является сплошным со сложным распределением интенсивности. Интенсивность определяется функцией распределения комбинационной плотности частот (двухфононной плотностью состояний) и частотной зависимостью тензора второй производной поляризуемости по нормальным координатам.

Последний фактор учесть пока невозможно. Поскольку любой максимум в спектре рассеяния второго порядка получается наложением различных комбинаций частот, можно предположить, что эта зависимость будет равномерной.

Чтобы получить детальную структуру плотности частот, необходимо вычислить частоты для очень большого числа волновых векторов [11, 12], что весьма трудоемко. Однако некоторую информацию о фононной плотности состояний можно получить значительно проще методом, известным как анализ критических точек [15—17]. Критической точкой является точка в k-пространстве (пространстве волновых векторов), где каждая компонента $\nabla_k \omega(k)$ есть нуль. В этих точках фононная плотность состояний имеет максимум. Большинство критических точек появляется в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна. Для кристаллов, имеющих структуру NaCl, основными критическими точками являются точки Г — центр зоны Бриллюэна, X и L — границы зоны, соответственно, в направлениях [1, 0, 0] и [1, 1, 1], а также точки внутри зоны в симметричных направлениях, где дисперсионные кривые $\omega(k)$ имеют максимум или минимум.

Частоты колебаний кристалла RbCl, необходимые для интерпретации спектра комбинационного рассеяния света [6], были рассчитаны нами для трех симметричных направлений волнового вектора $\vec{k}$ [1,0 0]; [1, 1, 1] и [1, 1, 0]. Спектр частот кристалла RbCl был рассчитан ранее Каро [13] на основе самой простой модели решеток — модели жестких ионов, в которой потенциальная энергия кристалла рассматривается как функция только координат ионов. Сравнение теоретических расчетов для многих кристаллов по этой модели с экспериментальными данными показывает, что модель жестких ионов является очень грубой. Рядом авторов предложены теории колебаний кристаллической решетки с деформируемыми ионами [14, 18], учитывающие поляризуемость ионов. Расчеты, приведенные в статье, выполнены на основе теории, разработанной Толпыго [7, 8, 9, 10], в том ее приближении, которое использовалось при вычислении частот колебаний кристалла NaCl [8]. В этой модели потенциальная энергия кристалла состоит из кулоновского и обменного взаимодействий, но зависит уже не только от координат ионов, но и от дипольных моментов электронных оболочек ионов. Уравнения колебаний решетки имеют вид

$$m_s u^l_{sx} = \frac{\partial U}{\partial u^l_{sx}}\,; \quad 0 = -\frac{\partial U}{\partial P^l_{sx}}\,, \tag{1}$$

где U — потенциальная энергия кристалла; $\vec{u}^{\,l}_s$ — смещение ионов (l — номер ячейки, $s=1, 2, \ldots$ — номер атома в ячейке); $\vec{P}^{\,l}_s$ — дипольный момент электронных оболочек ионов.

Решение уравнений (1) находим в виде плоских волн

$$u^l_{sx} = u_{sx}(\vec{k})\, e^{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}^{\,l}_s};$$
$$P^l_{sx} = P_{sx}\, e^{-i\omega t + i\vec{k}\vec{r}^{\,l}_s}, \qquad (2)$$

где $\vec{r}^{\,l}_s$ — радиус-вектор ядра s-го иона.

После подстановки формул (2) в уравнения (1) получается система двенадцати уравнений относительно шести составляющих дипольных моментов обоих ионов, обязанных смещениям, и шести, — обязанных поляризации,

$$\mu_s p_{sx}\Omega^2 = \sum_{s'y} (A_{ss'xy}\, p_{s'y} + B_{ss'xy}\, P_{s'y}), \qquad (3)$$

$$0 = \sum_{s'y} (B^*_{s'syx}\, p_{s'y} + C_{ss'xy}\, P_{s'y}), \qquad (4)$$

где $\mu_s = \frac{m_s}{\mu}$ — безразмерные массы ионов $\left(\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$; $\Omega^2 = \frac{a^3\mu}{e^2}\omega^2$ (a — расстояние между ближайшими ионами, e — заряд иона); $p_{sx} = e_s u_{sx}$ (e_s — заряд s-го иона); $A_{ss'xy}$, $B_{ss'xy}$ и $C_{ss'xy}$ — коэффициенты силового взаимодействия [8].

Введением матрицы $C^{-1}_{ss'xy}$, обратной $C_{ss'xy}$, можно исключить дипольные моменты P_{sx} из уравнения (4), тогда уравнение (3) приводится к виду

$$\mu_s p_{sx}\Omega^2 = \sum_{s'y} \tilde{A}_{ss'xy}\, p_{s'y}, \qquad (5)$$

где $\tilde{A}_{ss'xy}$ — коэффициент силового взаимодействия.

Условием разрешимости системы (5) является равенство нулю определителя

$$|\mu_s\Omega^2\delta_{ss'}\delta_{xy} - \tilde{A}_{ss'xy}| = 0, \qquad (6)$$

который представляет собой характеристическое уравнение шестого порядка для определения частоты Ω^2. Согласно [2] для направлений волнового вектора [1, 0, 0], [1, 1, 1] и [1, 1, 0] матрица $A_{ss'xy}$ после соответствующего преобразования переменных p_{sx} может быть представлена в виде трех квадратов. Система равенств (5) в этом случае принимает вид

$$-\Omega^2 u_i + \sum_j Q_{ij} u_j = 0, \tag{7}$$

а определитель (6) распадается на три определителя второго порядка

$$\begin{vmatrix} Q_{11}-\Omega^2, & Q_{12} \\ Q_{12}, & Q_{22}-\Omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} Q_{33}-\Omega^2, & Q_{34} \\ Q_{34}, & Q_{44}-\Omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} Q_{55}-\Omega^2, & Q_{56} \\ Q_{56}, & Q_{66}-\Omega^2 \end{vmatrix} = 0. \tag{8}$$

Решив эти уравнения, получим следующие выражения:
для частот продольных оптических и акустических ветвей

$$\Omega^2_{1,4} = \frac{1}{2}\left[Q_{11} + Q_{22} \pm \sqrt{(Q_{11}-Q_{22})^2 + 4Q^2_{12}}\right]; \tag{9}$$

для частот поперечных оптических и акустических ветвей

$$\Omega^2_{2,5} = \frac{1}{2}\left[Q_{33} + Q_{44} \pm \sqrt{(Q_{33}-Q_{44})^2 + 4Q^2_{34}}\right],$$

$$\Omega^2_{3,6} = \frac{1}{2}\left[Q_{55} + Q_{66} \pm \sqrt{(Q_{55}-Q_{66})^2 + 4Q^2_{56}}\right]. \tag{10}$$

Выражения для Q_{ij} имеют вид

$$Q_{11} = \frac{1}{\mu_1}\left[G + \frac{1}{A_1} - \left(\frac{1}{A_1}\right)^2 D_{11} - \frac{2}{A_1} D_{12} b_{12} - b^2_{12} D_{22}\right];$$

$$Q_{22} = \frac{1}{\mu_2}\left[G + \frac{1}{A_2} + 2g - \left(g + \frac{1}{A_2}\right)^2 D_{22}\right]; \tag{11}$$

$$Q_{12} = \frac{1}{\sqrt{\mu_1\mu_2}}\left[b_{12} - a_{12} - \left(g + \frac{1}{A_2}\right)\left(b_{12}D_{22} + \frac{1}{A_1} D_{12}\right)\right].$$

Остальные Q_{ij} получаются соответствующей заменой D_{ij}, a_{ji} и b_{ij}. D_{ij} — коэффициенты преобразованной матрицы $C^{-1}_{ss'xy}$. Выражения для коэффициентов D_{ij}, a_{ij} и b_{ij} приведены в работе [2].

Таблица 1

Результаты расчетов частот собственных колебаний кристалла RbCl

k_x, k_y, k_z	$\omega\ 10^{-13}$					
	lo	to^1	to^2	la	ta^1	ta^2
(0, 0, 0)	3,38	2,25	2,25	0	0	0
$\left(\frac{\pi}{4}, 0, 0\right)$	3,16	2,24	2,24	0,870	0,394	0,394
$\left(\frac{\pi}{2}, 0, 0\right)$	2,80	2,26	2,26	1,51	0,640	0,640
$\left(\frac{3\pi}{4}, 0, 0\right)$	2,47	2,27	2,27	1,64	0,807	0,807
$(\pi, 0, 0)$	2,48	2,26	2,26	1,48	0,861	0,861
$\left(\frac{\pi}{8}, \frac{\pi}{8}, \frac{\pi}{8}\right)$	3,30	2,20	2,20	0,64	0,440	0,440
$\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}\right)$	3,16	2,14	2,14	1,24	0,845	0,845
$\left(\frac{3\pi}{8}, \frac{3\pi}{8}, \frac{3\pi}{8}\right)$	2,96	2,06	2,06	1,75	1,15	1,15
$\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$	2,82	2,02	2,02	1,99	1,28	1,28
$\left(\frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{4}, 0\right)$	3,18	2,24	2,12	1,05	0,529	0,497
$\left(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, 0\right)$	2,74	2,34	2,02	1,71	1,18	1,26
$\left(\frac{3\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}, 0\right)$	2,44	2,42	2,16	1,43	1,38	1,09

В используемом нами приближении теории силы взаимодействия считаются центральными, короткодействующие силы учитываются только для ближайших соседей. В таком варианте теории имеется шесть параметров: A_1, A_2, g, G, H и h (H и h входят в выражение для коэффициентов a_{ij}). Величина $A_1 = \frac{\alpha_1}{a^3}$ берется на основе расчетных значений поляризуемо-

сти катиона, A_2, g и G определяются по экспериментальным значениям диэлектрической проницаемости ε, показателя преломления n_0 и инфракрасной дисперсионной частоты ω_0 [9, 10]. Величина H в данном приближении равна $\frac{1}{6}\alpha_M$ (α_M — постоянная Маделунга). Последний параметр h определялся нами из соотношения $\frac{H}{G} = -\frac{h}{g}$ [3]. Для кристалла RbCl параметры имеют следующие значения: $A_1 = 0{,}0429$; $A_2 = 0{,}0927$; $g = -1{,}68$; $G = 5{,}46$; $H = 0{,}29126$; $h = 0{,}089538$. Значения экспериментальных данных для определения параметров брались при температуре 300° К.

Частоты собственных колебаний кристаллической решетки RbCl (табл. 1) распределены по ветвям, обозначения которых общеприняты: lo — продольная оптическая; to^1 и to^2 — поперечные оптические; la — продольная акустическая; ta^1 и ta^2 — поперечные акустические.

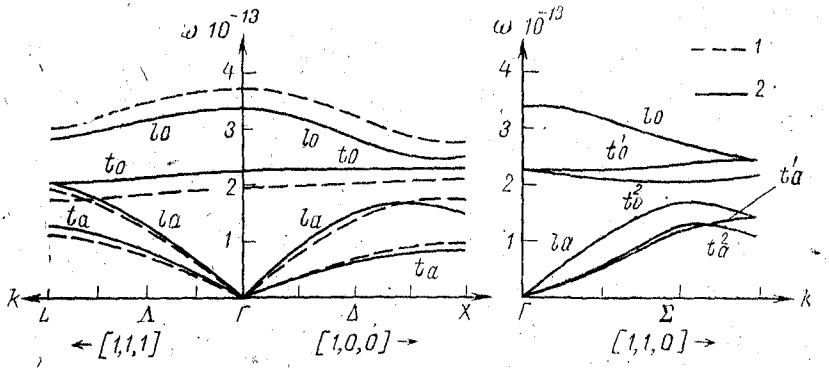


Рис. 1. Однофононные дисперсионные кривые кристалла на основе моделей ионов:
1—жестких; *2*—деформируемых

В направлениях [1, 0, 0] и [1, 1, 1] поперечные ветви вырождены. По результатам расчета нами построены дисперсионные кривые $\omega(\vec{k})$ для трех симметричных направлений (рис. 1). Для направлений [1, 0, 0] и [1, 1, 1] для сравнения пунктиром показаны дисперсионные кривые, полученные на основе модели жестких ионов [13]. Из рис. 1 видно, что учет поляризуемости ионов приводит к уменьшению частот продольной оптической ветви и увеличению поперечных оптических ветвей. Для

продольной акустической ветви изменение кривой более сложное. Кроме изменения частот, в направлениях [1, 0, 0] и [1, 1, 0] при $|k| \approx 0{,}7$ на этой ветви возникает максимум, что приводит к появлению критической точки. В направлении [1, 1, 0] появляется максимум и на поперечной акустической ветви. Подобные тенденции изменения дисперсионных кривых при переходе от модели жестких ионов к модели деформируемых ионов обнаруживаются и в других кристаллах [14, 18].

Как уже указывалось, распределение интенсивности в спектре комбинационного рассеяния света второго порядка определяется структурой двухфононной плотности частот, основные особенности которой возникают в критических точках на двухфононных дисперсионных кривых. Поэтому для интерпретации спектра рассеяния второго порядка нами анализировались критические точки на двухфононных дисперсионных кривых, полученных из однофононных попарным сложением частот с одинаковым волновым вектором.

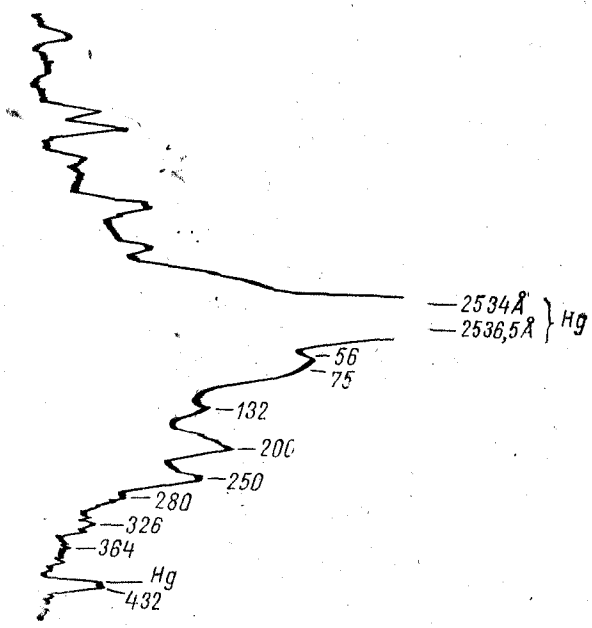


Рис. 2. Микрофотограмма спектра комбинационного рассеяния света кристалла RbCl

Таблица 2

Интерпретация спектра рассеяния кристалла RbCl

Частоты максимумов в спектре рассеяния, $см^{-1}$	Частоты на двухфононных дисперсионных кривых в критических точках			
	X	Δ	L	Σ
132	—	130 ($la + ta$)	136 ($2\,ta$)	132 ($2\,ta'$)
155	156 ($2\,la$)	—	—	152 ($la + ta^2$) 156 ($la + ta^1$)
200	176 ($lo + ta$) 198 ($to + la$) 210 ($lo + la$)	174 ($lo + ta$) 174 ($2\,la$) 188 ($lo + ta$) 207 ($to + la$)	174 ($la + ta$) 175 ($to + ta$) 212 ($2\,la$) 213 ($to + la$) 214 ($2\,to$)	173 ($to^1 + ta^1$) 180 ($2\,la$) 190 ($to^1 + ta^2$) 197 ($to^1 + la$) 207 ($lo + ta^2$) 211 ($lo + ta^1$) 215 ($to^2 + la$) 215 ($2\,to^1$)
240	240 ($2\,to$)	—	—	—
250	251 ($lo + to$)	—	256 ($lo + la$) 257 ($lo + to$)	—
280	—	—	—	—

Спектр комбинационного рассеяния RbCl (рис. 2) является сплошным, со сложным распределением интенсивности. Наиболее характерными особенностями спектра являются три максимума интенсивности при частотах 132, 200 и 250 $см^{-1}$. В этой же области наблюдаются еще три слабых максимума интенсивности с частотами 155, 230 и 240 $см^{-1}$. В области 0—120 $см^{-1}$, непосредственно примыкающей к возбуждающей линии, также имеется ряд максимумов. Но эту область мы рассматривать не будем, так как интенсивность ее, обусловленная разностными комбинациями частот, в значительной степени определяется температурным множителем, учесть который из-за большого числа возможных комбинаций очень трудно. Рассмотрим лишь области спектра от 130 $см^{-1}$ и выше, где лежат суммарные комбинационные частоты.

В табл. 2 приведены значения частот максимумов интенсивности, наблюдаемых в спектре рассеяния RbCl в области от 130 до 280 $см^{-1}$, и их интерпретация на основе двухфононных дисперсионных кривых с учетом частот в критических точках X, L и вдоль направлений Δ и Σ.

Как видно из табл. 2, наиболее характерные максимумы интенсивности спектра рассеяния можно достаточно хорошо интерпретировать частотами комбинаций в критических точках. Следует отметить, что большинству максимумов можно сопоставить частоту не одной, а нескольких комбинаций, имеющих близкие частоты. Особенно много частот различных комбинаций попадает в область основного широкого максимума в спектре рассеяния при частоте 200 $см^{-1}$. Этот факт свидетельствует, вероятно, о том, что наблюдаемые максимумы интенсивности имеют сложную структуру, которая при использовавшейся технике исследования осталась неразрешенной. Возможно, что применение спектральных приборов с большей разрешающей силой позволит обнаружить эту структуру.

Кроме максимумов интенсивности, указанных в табл. 2, в спектре рассеяния имеется еще несколько максимумов в области 270—370 $см^{-1}$, некоторые из которых обозначены на микрофотограмме. В этой области частот лежат комбинационные частоты продольной и поперечных оптических ветвей $(lo+to)$ и удвоенные частоты продольной оптической ветви $(2lo)$. Однако критических точек на кривых в этой области нет (за исключением точки Г). Таким образом, слабые максимумы, наблюдаемые в области 270—370 $см^{-1}$, не поддаются интерпретации методом критических точек. Вероятно, их можно получить теоретически лишь непосредственно на кривой распреде-

ления двухфононной плотности состояний, построенной на основе большого числа частот. Однако можно также предположить, что таких максимумов вообще нет, а появляются они в спектре рассеяния вследствие частотной зависимости тензора второй производной поляризуемости. Как уже отмечалось, каждая частота в спектре рассеяния получается в результате наложения многих различных комбинаций частот, что приводит к усреднению этой зависимости.

На конце спектра частоты получаются в результате наложения значительно меньшего числа комбинаций, причем только из двух ветвей ($lo+to$) или даже одной ветви ($2lo$). Поэтому здесь частотная зависимость тензора должна проявляться сильнее.

Кроме того, известно, что учет поляризуемости ионов при расчете частот колебаний особенно сильно сказывается на значениях частот продольной оптической ветви. Можно думать, что и тензор производной поляризуемости по нормальным координатам для продольной оптической ветви будет иметь большую величину, чем для других, что могло бы привести к появлению некоторых максимумов в области удвоенных частот продольной оптической ветви, т. е. на конце спектра.

В заключение необходимо отметить, что очень полезно было бы сравнить спектры комбинационного рассеяния света с теоретической двухфононной плотностью, рассчитанной на основе очень большого числа частот. Это помогло бы выяснить относительную роль двух факторов, определяющих интенсивность комбинационного рассеяния, а также правил отбора при рассеянии второго порядка. Такое сравнение было бы целесообразно и для динамики кристаллической решетки, так как оно позволяет оценить реальность той или иной модели силового взаимодействия в кристалле, лежащей в основе теоретических расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гросс Е. Ф., Павинский П. П., Стеханов А. И. Комбинационное рассеяние света второго порядка. «Успехи физических наук», т. 43, вып. 4, 1951.

2. Демиденко З. А., Толпыго К. Б. Нормальные колебания щелочногалоидных кристаллов с ионами, существенно отличающимися по размерам. «Физика твердого тела», т. 3, № 11, 1961.

3. Демиденко З. А. Спектр собственных частот и амплитуды колебаний кристалла LiF, рассчитанные для симметричных направлений волнового вектора. «Физика твердого тела», т. 4, № 7, 1962.

4. Стеханов А. И., Корольков А. П., Элиашберг М. Б. Комбинационное рассеяние света в кристалле хлористого лития. «Физика твердого тела», т. 4, № 5, 1962.

5. Стеханов А. И., Корольков А. П. Комбинационное рассеяние света в кристалле бромистого цезия. «Физика твердого тела», т. 4, № 11, 1962.

6. Стеханов А. И., Корольков А. П. Комбинационное рассеяние света в кристаллах хлористого рубидия и галогенидов цезия. «Физика твердого тела», т. 8, № 3, 1966.

7. Толпыго К. Б. Физические свойства решетки типа NaCl, построенной из деформируемых ионов. Ж. экспериментальной и теоретической физики, т. 20, № 6, 1950.

8. Толпыго К. Б., Заславская И. Г. Спектр собственных колебаний NaCl с учетом деформации ионов. Украинский физический журнал, т. 1, № 3, 1956.

9. Толпыго К. Б. О неэлектростатических силах в ионных кристаллах типа NaCl. Тр. ин-та физики АН УССР, вып. 5, 1954.

10. Толпыго К. Б. Применение теории колебаний кристаллической решетки с деформируемыми ионами к рассмотрению физических свойств бинарных кубических кристаллов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 24, № 2, 1960.

11. Karo A. M., Hardy J. R. Phys. Rev., v. 141, № 2, 1966.

12. Karo A. M., Hardy J. R. Phys. Rev., v. 160, № 3, 1967.

13. Karo A. M. J. Chem. Phys., v. 33, № 1, 1960.

14. Karo A. M., Hardy J. R. Phys. Rev., v. 129, № 5, 1963.

15. Van Hove L. Phys. Rev., v. 89, № 6, 1953.

16. Loudon R. Advancies in Physics, v. 13, № 52, 1964.

17. Burstein E., Johnson F. A., Loudon R. Phys. Rev., v. 139, № 4A, 1965.

18. Woods A. D. B., Brockhouse B. N., Cowley R. A., Cochran W. Phys. Rev., v. 131, № 3, 1963.