



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им.Л.В.КИРЕНСКОГО

Препринт № 690Ф

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ

ФАЗЫ Rb_2CdCl_4

А.Д.Шефер, И.В.Шапиро, А.Н.Вгюрин

Красноярск-1991

Разработан комплект программ для расчета динамики решетки ионных кристаллов. Его работа проиллюстрирована на примере тетрагональной фазы кристалла Rb_2CdCl_4 . Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными спектрами комбинационного рассеяния; обнаружена сильная анизотропия колебаний решетки, наличие слабо устойчивой (мягкой) моды на границе зоны Бриллюэна, конденсация которой может привести к наблюдаемому экспериментально фазовому переходу в низкотемпературную ромбическую фазу.

В В Е Д Е Н И Е

Оптические и спектральные методы наряду с традиционными дифракционными широко применяются для исследования структуры и динамики твердых тел. При интерпретации спектральных данных часто используются модельные расчеты колебательного спектра, однако, как правило, модель строится только для одного исследуемого кристалла и ее обобщение на структуры другого типа сильно затруднено; кроме того, анализ таких моделей показывает, что они не всегда устойчивы по отношению к малым деформациям, то есть неадекватно описывают силовое поле кристаллической решетки. В этом смысле более корректными представляются модели, использующие методы молекулярной динамики, однако подобные расчеты требуют больших ресурсов ЭВМ. В то же время представляется, что для большого числа кристаллов могут оказаться вполне корректными методы квазигармонической динамики решетки - с учетом корректного анализа устойчивости модели и ее параметров. В связи с этим в данной работе была поставлена задача разработать достаточно универсальный пакет программ для моделирования динамики ионных кристаллов, позволяющий на каждом этапе расчетов контролировать устойчивость модели.

Для демонстрации работы был выбран кристалл Rb_2CdCl_4 . Данный кристалл - один из простейших представителей обширного семейства слоистых перовскитов, которые интересны как благодаря большому набору наблюдаемых в них фазовых переходов, так и из-за возможности широкого варьирования их свойств путем замены одних атомов на другие. Интерес к ним еще более усилился в последнее время в связи с тем, что большинство из высокотемпературных сверхпроводников также относятся к этому классу кристаллов. В частности, типичный представитель ВТСП La_2CuO_4 и Rb_2CdCl_4 изоморфны.

Данный кристалл, тетрагональный при комнатной температуре, испытывает при охлаждении переход в ромбическую фазу; микроскопическая природа последнего в настоящее время не установлена. Кроме того, не вполне согласуются данные структурных и спектральных исследований низкотемпературной фазы. В связи с

этим моделирование динамики решетки данного кристалла представляет интерес не только как иллюстрация излагаемого метода, но и для выяснения этих вопросов.

1. СТРУКТУРА И СИММЕТРИЯ Rb_2CdCl_4

Структура тетрагональной фазы Rb_2CdCl_4 по данным [1] показана на рис 1. Она описывается пространственной группой $I4/mmm$ ($Z = 2$). Примитивная ячейка содержит два типа структурно неэквивалентных атомов хлора: аксиальные (C14, C15) и плоскостные (C16, C17). Симметрия положений атомов:

$$\begin{array}{ll} Rb2, Rb3, C14, C15 & - C_{4v} \\ Cd1 & - D_{4h} \\ C16, C17 & - D_{2h} \end{array} \quad (1.1)$$

Атомы хлора образуют почти идеальные октаэдры, внутри которых находятся атомы кадмия. Фазовый переход в ромбическую фазу может быть связан как с разворотом этих октаэдров, так и со смещением атомов рубидия от равновесных положений.

Колебательное представление разлагается на неприводимые следующим образом:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + B_{2u} + 5E_u \quad (1.2)$$

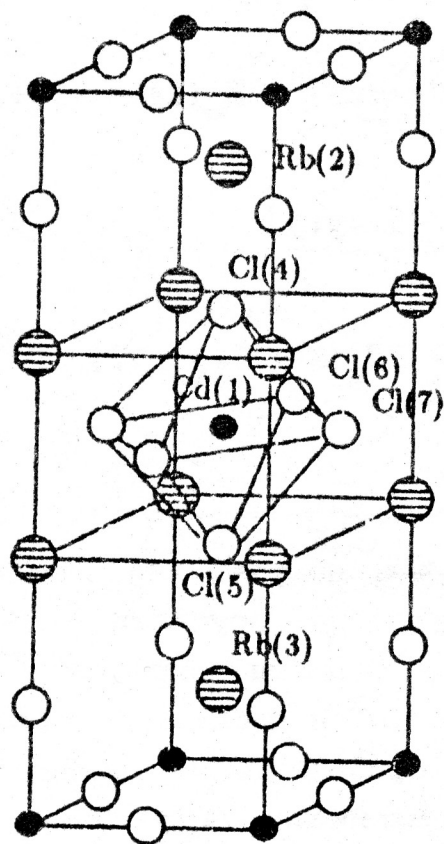
представление оптических колебаний:

$$\Gamma_{\text{опт}} = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u \quad (1.3)$$

и акустических:

$$\Gamma_{\text{ак}} = A_{2u} + E_u \quad (4)$$

В спектре комбинационного рассеяния (КР) активны колебания типов A_{1g} (компоненты xx , yy , zz тензора КР) и E_g (компоненты xz , yz). Колебания, активные в компоненте xu , в данной структуре отсутствуют. Данный факт может использоваться для контроля качества структуры и ориентации образца. Для вырожденных полярных колебаний типа E_u возможно LO - TO расщепление.



- Cd
- ⊖ Rb
- Cl

$a = 5.215 \text{ \AA}$ $c = 16.192 \text{ \AA}$

$Z_{Rb} = 0.3591$ $Z_{Cl} = 0.1606$

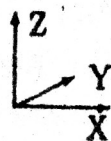


Рис.1. Структура кристалла Rb_2CdCl_4

Координаты симметрии для колебаний атомов в центре зоны Бриллюэна (точка Γ , волновой вектор колебания $q = 0$) имеют вид:

Для Rb2, Rb3:

$$A_{1g}(z_2 - z_3) + E_g(x_2 - x_3 + y_2 - y_3) + A_{2u}(z_2 + z_3) + E_u(x_2 + x_3 + y_2 + y_3) \quad (1.5)$$

Для C14, C15:

$$A_{1g}(z_4 - z_5) + E_g(x_4 - x_5 + y_4 - y_5) + A_{2u}(z_4 + z_5) + E_u(x_4 + x_5 + y_4 + y_5) \quad (1.6)$$

Для Cd:

$$A_{2u}(z_1) + E_u(x_1 + y_1) \quad (1.7)$$

Для C16, C17:

$$A_{2u}(z_6 + z_7) + B_{2u}(z_6 - z_7) + 2E_u(x_6 + x_7 + y_6 + y_7) \quad (1.8)$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СПЕКТР

Экспериментальный спектр КР был получен на спектрометре ДФС-24, управляемом микроЭВМ. Возбуждение осуществлялось линией 488 нм Ag^+ лазера мощностью 1 Вт. Образцы вырезались в виде прямоугольного параллелепипеда $3 \times 3 \times 4$ мм³ с ребрами, параллельными кристаллографическим осям. Качество ориентации контролировалось по отсутствию эффектов двулучепреломления. Полученные спектры приведены на рис.2. Число обнаруженных линий соответствует (1.2); их частоты равны:

$$\begin{aligned} A_{1g} &: 83 \text{ см}^{-1}, \quad 209 \text{ см}^{-1}. \\ E_g &: 46 \text{ см}^{-1}, \quad 85 \text{ см}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

На рисунке приведен также спектр КР в компоненте xu , отсутствие линий в данной ориентации подтверждает корректность проведенного симметричного анализа и правильность ориентировки образца. Отметим, что сильная анизотропия кристаллической решетки проявляется в резком (примерно на порядок) различии интенсивностей линий в геометриях, соответствующих, с одной стороны, zz , и с другой - xx и yy компонентам тензора КР. Необходимо отметить также отсутствие каких-либо признаков разупорядочения структуры кристалла (уширение линий, перемешивание компонент КР и т.п.).

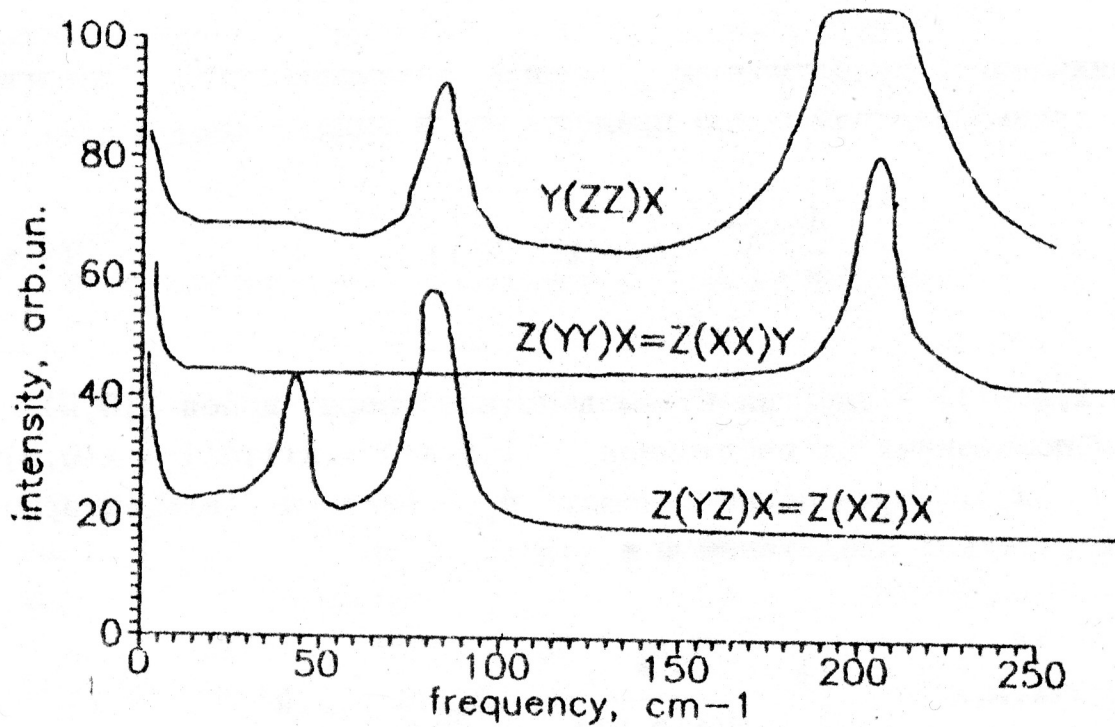


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния Rb_2CdCl_4 при комнатной температуре

3. ЭНЕРГИЯ МЕЖИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ограничившись приближением парного взаимодействия, энергию межонных взаимодействий можно представить в виде:

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{l, k, k'} \varphi(x(l, k, k')) \quad (3.1)$$

Здесь $\varphi(x(l, k, k'))$ - энергия взаимодействия пары ионов $(0, k)$ и (l, k') , расположенных на расстоянии $x(l, k, k') = x(l, k') - x(0, k)$, где $l = \sum (n_i a_i)$, n_i - целые числа, a_i - векторы элементарных трансляций решетки. Представим φ в виде:

$$\varphi(x(l, k, k')) = e^2 \frac{z_k z_{k'}}{x(l, k, k')} + \Phi_{SR}(x(l, k, k')) \quad (3.2)$$

Здесь e - заряд электрона, z_k - заряд иона в единицах e ; в целом первое слагаемое описывает энергию кулоновского взаимодействия между ионами; Φ_{SR} - энергия ближнего взаимодействия. Последнюю можно представить в виде широко используемого потенциала Борна-Майера:

$$\Phi_{SR}(x(l, k, k')) = \lambda_{kk'} \exp(-x(l, k, k')/\rho_{kk'}) \quad (3.3)$$

В выражении (3.3) для дальнейшего рассмотрения удобно от параметров λ и ρ перейти к:

$$A_{kk'} = \left[\frac{\partial^2 \varphi(x(l, k, k'))}{\partial x^2(l, k, k')} \right]_{x=0} \quad (3.4)$$

$$B_{kk'} = \frac{1}{x(l, k, k')} \left[\frac{\partial \varphi(x(l, k, k'))}{\partial x^2(l, k, k')} \right]_{x=0} \quad (3.5)$$

Значения параметров λ , ρ для пар атомов, входящих в рассматриваемый кристалл, были взяты из работ [2 - 5] и приведены в табл.1,2. Найденные с использованием структуры [1] параметры A и B даны в табл.3,4.

Таблица 1.

Исходные значения параметра ρ потенциала Борна-Майера (в Å)

k, k'	Cd1	Rb2	Rb3	C14	C15	C16	C17
Cd1	.0	.0	.0	.32	.32	.32	.32
Rb2	.0	.0	.0	.39	.39	.39	.39
Rb3	.0	.0	.0	.39	.39	.39	.39
C14	.32	.39	.39	.0	.31	.31	.31
C15	.32	.39	.39	.31	.0	.31	.31
C16	.32	.39	.39	.31	.31	.0	.31
C17	.32	.39	.39	.31	.31	.31	.0

Таблица 2.

Исходные значения параметра λ потенциала Борна-Майера (в эВ)

k, k'	Cd1	Rb2	Rb3	C14	C15	C16	C17
Cd1	0	0	0	2080	2080	2080	2080
Rb2	0	0	0	650	650	650	650
Rb3	0	0	0	650	650	650	650
C14	2080	650	650	0	4600	4600	4600
C15	2080	650	650	4600	0	4600	4600
C16	2080	650	650	4600	4600	0	4600
C17	2080	650	650	4600	4600	4600	0

Таблица 3.

Исходные значения параметра A ближнего взаимодействия (в $\text{эВ}/\text{Å}^2$)

k, k'	$Cd1$	$Rb2$	$Rb3$	$C14$	$C15$	$C16$	$C17$
$Cd1$.0	.0	.0	5.92	5.92	5.79	5.79
$Rb2$.0	.0	.0	1.20	.35	.64	.64
$Rb3$.0	.0	.0	.35	1.20	.64	.64
$C14$	5.92	1.20	.35	.0	.01	.33	.33
$C15$	5.92	.34	1.20	.01	.0	.33	.33
$C16$	5.79	.64	.64	.33	.33	.0	.33
$C17$	5.79	.64	.64	.33	.33	.33	.0

Таблица 4.

Исходные значения параметра B ближнего взаимодействия (в $\text{эВ}/\text{Å}^2$)

k, k'	$Cd1$	$Rb2$	$Rb3$	$C14$	$C15$	$C16$	$C17$
$Cd1$.0	.0	.0	-.727	-.727	-.709	-.709
$Rb2$.0	.0	.0	-.147	-.037	-.072	-.072
$Rb3$.0	.0	.0	-.037	-.147	-.072	-.072
$C14$	-.727	-.147	-.037	.0	-.001	-.028	-.028
$C15$	-.727	-.037	-.147	-.001	.0	-.028	-.028
$C16$	-.709	-.072	-.072	-.028	-.028	.0	-.028
$C17$	-.709	-.072	-.072	-.028	-.028	-.028	.0

Отметим, что параметры A и B определяют вклады ближнего взаимодействия в радиальные и тангенциальные силовые константы, соответственно.

4. УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕТКИ

Параметры выбранного межисонного потенциала должны удовлетворять условиям устойчивости кристаллической решетки по отношению как к относительным смещениям атомов и подрешеток кристалла, так и к макроскопическим деформациям. Разлагая энергию решетки (3.1) в ряд по малым смещениям атомов $u(1, k, k')$, и ограничившись первым порядком по u , получим:

$$U = -\frac{1}{2} \sum'_{1, k, k'} \left\{ \varphi(x(1, k, k')) + \right. \\ \left. + \varphi'(x(1, k, k')) \sum_a \frac{x_a(1, k, k')}{x(1, k, k')} u_a(1, k, k') \right\} \quad (4.1)$$

Для случая однородной деформации решетки смещения $u(1, k, k')$ могут быть представлены в виде [2]:

$$u_a(1, k, k') = u_a(k, k') + \sum_{\rho} s_{\alpha\rho} x_{\rho}(1, k, k') \quad (4.2)$$

где $u_a(k, k')$ - смещение отдельной подрешетки, и $s_{\alpha\rho}$ - макроскопическая деформация образца. Подставляя (4.2) в (4.1), получим:

$$U = -\frac{1}{2} \sum'_{1, k, k'} \left\{ \varphi(x(1, k, k')) + \right. \\ \left. + \varphi'(x(1, k, k')) \sum_a \frac{x_a(1, k, k')}{x(1, k, k')} \left[u_a(k, k') + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{\rho} s_{\alpha\rho} x_{\rho}(1, k, k') \right] \right\} \quad (4.3)$$

В положении равновесия должно выполняться:

$$\frac{\partial U}{\partial u_a(k, k')} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial s_{\alpha\beta}} = 0, \quad (4.4)$$

откуда следует:

$$-\sum_{l, k} \varphi'(\mathbf{x}(l, k, k')) \frac{x_a(l, k, k')}{x(l, k, k')} = 0 \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{l, k, k'} \varphi'(\mathbf{x}(l, k, k')) \frac{x_a(l, k, k') x_\beta(l, k, k')}{x(l, k, k')} = 0 \quad (4.6)$$

Или, разделив кулоновскую и короткодействующую части потенциала, следуя [6], получим:

$$\sum_{l, k} \Phi'_{SR}(\mathbf{x}(l, k, k')) \frac{x_a(l, k, k')}{x(l, k, k')} + F_a(k') = 0 \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{l, k, k'} \Phi'_{SR}(\mathbf{x}(l, k, k')) \frac{x_a(l, k, k') x_\beta(l, k, k')}{x(l, k, k')} + J_{\alpha\beta} = 0 \quad (4.8)$$

Здесь $F_a(k')$ и $J_{\alpha\beta}$ — производные от кулоновской части энергии решетки (3.1) по смещениям атомов. Отметим, что для кулоновского олагаемого $\Phi_C(x)$ энергии справедливо $\Phi'_C(x) = -\Phi_C(x)/r$, и поэтому $\sum_{\alpha\alpha} J_{\alpha\alpha} = -U_C$ — энергии Маделунга. Последнее равенство может использоваться для контроля правильности вычислений для конкретных структур. Используя преобразование Эвальда, $F_a(k)$ и $J_{\alpha\beta}$ можно представить в виде быстро сходящихся рядов:

$$F_a(k) = - \sum_{k,k'} z_k z_{k'} \left[\sum_1 \frac{x_a(1,k,k')}{x^2(1,k,k')} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon \exp(-x^2(1,k,k')\varepsilon^2) + \frac{\operatorname{erfc}(x(1,k,k')\varepsilon)}{x(1,k,k')} \right) - \frac{4\pi l}{v} \sum_b \frac{b_a}{b^2} \exp\left[-\frac{b^2}{4\varepsilon^2} + i b x(0,k,k')\right] \right] \quad (4.9)$$

$$f_{\alpha\beta} = - \frac{1}{2} \sum_{k,k'} z_k z_{k'} \left\{ \sum_1 \frac{x_\alpha(1,k,k') x_\beta(1,k,k')}{x^2(1,k,k')} \times \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon \exp(-x^2(1,k,k')\varepsilon^2) + \frac{\operatorname{erfc}(x(1,k,k')\varepsilon)}{x(1,k,k')} \right) + \frac{4\pi}{v} \sum_b \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{b^2} - \frac{b_\alpha b_\beta}{b^2} \left(\frac{2}{b^2} + \frac{1}{2\varepsilon^2} \right) \right] \times \exp\left[-\frac{b^2}{4\varepsilon^2} + i b x(0,k,k')\right] \right\} \quad (4.10)$$

Здесь b – вектор обратной решетки кристалла, ε – эвальдовский параметр, определяющий скорость сходимости рядов (4.9), (4.10).

5. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ

Следуя [2], собственные частоты и векторы нормальных мод колебаний кристалла определяются из решения характеристического уравнения:

$$\left| D_{\alpha\beta}(k,k') - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0 \quad (5.1)$$

где динамическая матрица:

$$D_{\alpha\beta}(k, k') = \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \left(\begin{bmatrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{bmatrix}_C + \begin{bmatrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{bmatrix}_{SR} \right) \quad (5.2)$$

Здесь m_k - масса k -того иона, и квадратные скобки с индексами C и SR определены следующим образом [7,8]:

$$\frac{v}{e^2} \begin{bmatrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{bmatrix}_C = z_k \cdot C_{\alpha\beta}(k^q, k') z_{k'} - \delta_{kk'} \sum_{k'} z_k \cdot C_{\alpha\beta}(k^0, k') z_{k'} \quad (5.3)$$

$$\begin{bmatrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{bmatrix}_{SR} = N_{\alpha\beta}(k^q, k') - \delta_{kk'} \sum_{k'} N_{\alpha\beta}(k^0, k')$$

где величины

$$N_{\alpha\beta}(k^q, k') = \sum_1 \left\{ (A_{kk'} - B_{kk'}) \frac{x_\alpha(1, k, k') x_\beta(1, k, k')}{x^2(1, k, k')} + \delta_{\alpha\beta} B_{kk'} \right\} \exp(2\pi i q x(1, k, k')) \quad (5.4)$$

определяются параметрами ближнего взаимодействия (3.4), (3.5), а

$$C_{\alpha\beta}(k^q, k') = -\varepsilon^3 \sum_1 H_{\alpha\beta}(\varepsilon x(1, k, k')) \exp(2\pi i q x(1, k, k')) + \\ + \frac{4\pi^3}{\varepsilon^2} \sum_b (b_\alpha + q_\alpha)(b_\beta + q_\beta) G\left[\frac{\pi^2}{\varepsilon^2}(b + q)^2\right] \times \\ \times \exp(2\pi i b x(1, k, k')) \quad (5.5)$$

задаются кулоновским взаимодействием между ионами. В (5.5) введено:

$$\begin{aligned}
 H(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_x^{\infty} \exp(-\rho^2) d\rho, \quad G(x) = \frac{1}{x} \exp(-x), \\
 H_{\alpha\beta}(x) &= \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} H(x) = \\
 &= \frac{\sqrt{\pi}}{4x^3} \operatorname{erfc} \left[3 \frac{x_\alpha x_\beta}{x^2} - \delta_{\alpha\beta} \right] + \\
 &+ \frac{1}{2} \frac{\exp(-x^2)}{x^2} \left[\left(\frac{3}{x^2} + 2 \right) \frac{x_\alpha x_\beta}{x^2} - \delta_{\alpha\beta} \right]
 \end{aligned}
 \tag{5.6}$$

Полученные равенства (5.1) - (5.6) позволяют определить собственные частоты ω и собственные векторы нормальных колебаний кристаллической решетки при заданных зарядах ионов Z_k и параметрах ближнего взаимодействия A и B .

6. РАСЧЕТ АКТИВНЫХ В КР КОЛЕБАНИЙ ДЛЯ Rb_2CdCl_4

Приведенные в Табл.1 - 3 параметры потенциала межйонного взаимодействия можно, очевидно, рассматривать только в качестве первого приближения. Действительно, как показали расчеты с использованием структурных данных [1], частоты линий КР, рассчитанные с использованием этих параметров, сильно отличаются от экспериментальных (2.1); кроме того, они не удовлетворяют условиям устойчивости (4.7)-(4.8). В связи с этим было проведено варьирование параметров A и B , для получения согласия расчетных частот с (2.1) при наложении условий (4.7)-(4.8). Одновременно для учета возможных эффектов экранирования варьировались заряды атомов Z_k . Данный комплект программ был написан в виде нескольких программных модулей (построение прямой и обратной решетки, расчет

параметров кулоновского взаимодействия, расчет условий устойчивости, решение динамической задачи, оптимизация с ограничениями), что позволяет использовать его для проведения расчетов для произвольной структуры кристалла при заданных параметрах структуры и начальных (приближенных) значениях параметров парного взаимодействия.

Полученные в результате частоты колебаний, активных в спектре КР, равны:

$$\begin{aligned}
 4A_{2u} &: 0.0 \text{ см}^{-1}, 84.2 \text{ см}^{-1}, 108.9 \text{ см}^{-1}, 217.2 \text{ см}^{-1} \\
 5E_u(TO) &: 0.0, 50.9 \text{ см}^{-1}, 81.6 \text{ см}^{-1}, 135.4 \text{ см}^{-1}, 268.5 \text{ см}^{-1} \\
 5E_u(LC) &: 0.0, 78.9 \text{ см}^{-1}, 84.3 \text{ см}^{-1}, 193.3 \text{ см}^{-1}, 286.9 \text{ см}^{-1} \\
 2A_{1g} &: 87.6 \text{ см}^{-1}, 208.4 \text{ см}^{-1} \\
 2E_g &: 47.3 \text{ см}^{-1}, 86.5 \text{ см}^{-1}
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

Как видно из (6.1), достигнуто хорошее согласие рассчитанных частот с экспериментальными (2.1). Отметим, что для данного кристалла большая часть уравнений (4.7)-(4.8) выполняется в силу высокосимметричных положений структурных единиц. Не равны нулю только величины $F_g(Rb)$, $F_g(O16) = F_g(C17)$, $f_{xx} = f_{yy}$, f_{zz} . Для них условия равновесия выполнены с точностью не хуже 5%. Полученные при этом заряды на ионах приведены в таблице 5, параметры ближнего взаимодействия показаны в табл.6, 7.

Таблица 5.

Заряды ионов в структуре Rb_2CdCl_4

сорт иона	Cd1	Rb2, Rb3	C14, C15	C16, C17
z_b	2.0	.86	-.93	-.93

Таблица 6.

Достигнутые значения параметра A ближнего взаимодействия (в $\text{эВ}/\text{Å}^2$)

k, k'	Cd1	Rb2	Rb3	C14	C15	C16	C17
Cd1	.0	-.12	-.12	5.92	5.92	5.79	5.79
Rb2	-.12	.0	.0	1.20	.34	.64	.64
Rb3	-.12	.0	.0	.34	1.20	.64	.64
C14	5.92	1.20	.34	.0	.01	.33	.33
C15	5.92	.34	1.20	.01	.0	.33	.33
C16	5.79	.64	.64	.33	.33	.0	.33
C17	5.79	.64	.64	.33	.33	.33	.0

Таблица 7.

Достигнутые значения параметра B ближнего взаимодействия (в $\text{эВ}/\text{Å}^2$)

k, k'	Cd1	Rb2	Rb3	C14	C15	C16	C17
Cd1	.0	.058	.058	-.700	-.700	-.675	-.675
Rb2	.058	.0	.0	-.147	-.037	-.072	-.072
Rb3	.058	.0	.0	-.037	-.147	-.072	-.072
C14	-.700	-.147	-.037	.0	-.001	-.028	-.028
C15	-.700	-.037	-.147	-.001	.0	-.028	-.028
C16	-.675	-.072	-.072	-.028	-.028	.0	-.028
C17	-.675	-.072	-.072	-.028	-.028	-.028	.0

Как показывает анализ этих результатов, параметры потенциала изменились незначительно (не более 10 %), что свидетельствует о применимости выбранной формы межионного взаимодействия. Частоты колебаний различных типов симметрии весьма близки. Это означает, что динамика данного кристалла должна быть весьма чувствительна к различным внешним воздействиям — они будут приводить к

возникновению взаимодействий между модами и, как следствие, их сильному расталкиванию. Отметим также значительную роль кулоновских взаимодействий в динамике решетки данного кристалла: она проявляется в первую очередь в значительном LO-TO расщеплении вырожденных полярных колебаний типа E_u . Величина расщепления в ряде случаев сравнима со значением частоты TO моды. Кроме того, даже для сравнительно слабо расщепленного дублета $81.6 \text{ см}^{-1} - 84.3 \text{ см}^{-1}$ наблюдается резкое различие формы собственного вектора колебаний (таблица 8).

Таблица 8

Расщепление формы собственного вектора LO-TO дублета

сорт атома	тип смещения	TO: 81.6 см^{-1}	LO: 84.3 см^{-1}
Cd1	$u_x(1)$	-.289	-.035
Rb2	$u_x(2)$.174	.085
Rb3	$u_x(3)$.174	.085
Cl4	$u_x(4)$.274	.357
Cl5	$u_x(5)$.274	-.357
Cl6	$u_x(6)$	-.431	.478
Cl7	$u_x(7)$	-.142	.035

Примечание: В соответствии с симметрией колебания $u_y(k) = -u_x(k)$ при $k = 1+5$, $u_x(6) = -u_y(7)$, $u_x(7) = -u_y(6)$, $u_z(k) = 0$.

7. РАСЧЕТ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ Rb_2CdCl_4

Используя полученные параметры потенциала можно решить динамическую задачу для произвольной точки зоны Бриллюэна кристалла (ее форма показана на рис.3). Примеры полученных в результате дисперсионных кривых фононов в направлениях [001] и [100] показаны на рис.4,5. Как видно из этих рисунков, фононы, распространяющиеся в этих направлениях, достаточно устойчивы (отсутствуют ветви с частотами близкими к нулю). Кривые сильно

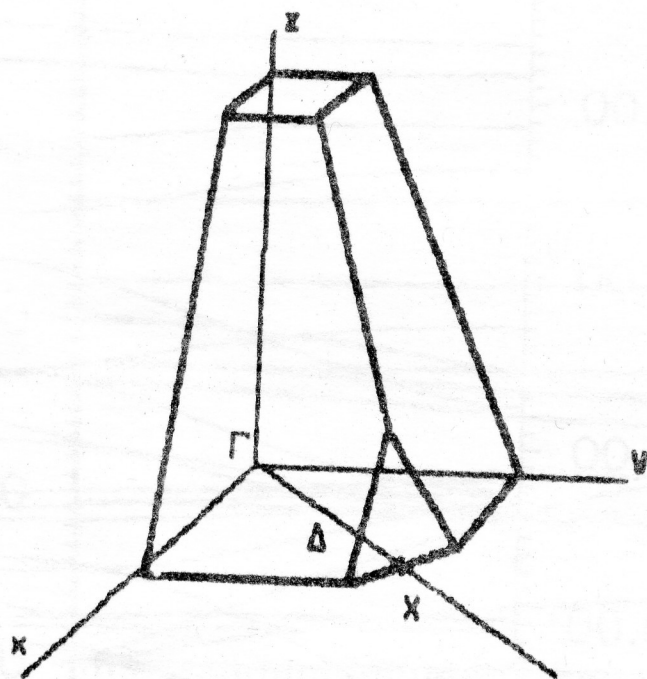


Рис. 3. Вид 1/8 первой зоны Бриллюэна
для Rb_2CdCl_4

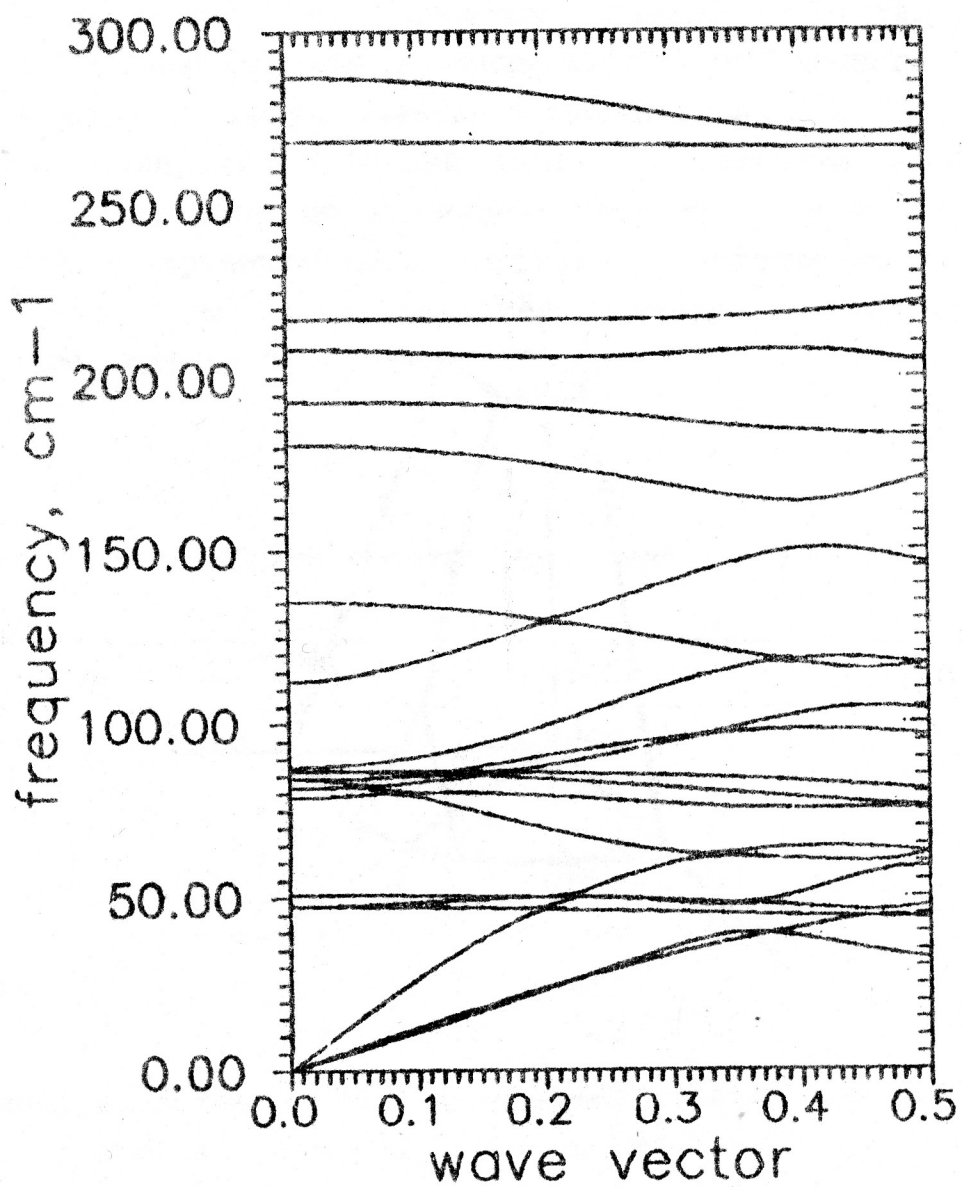


Рис.4. Рассчитанные дисперсионные кривые
фононов для направления [100]

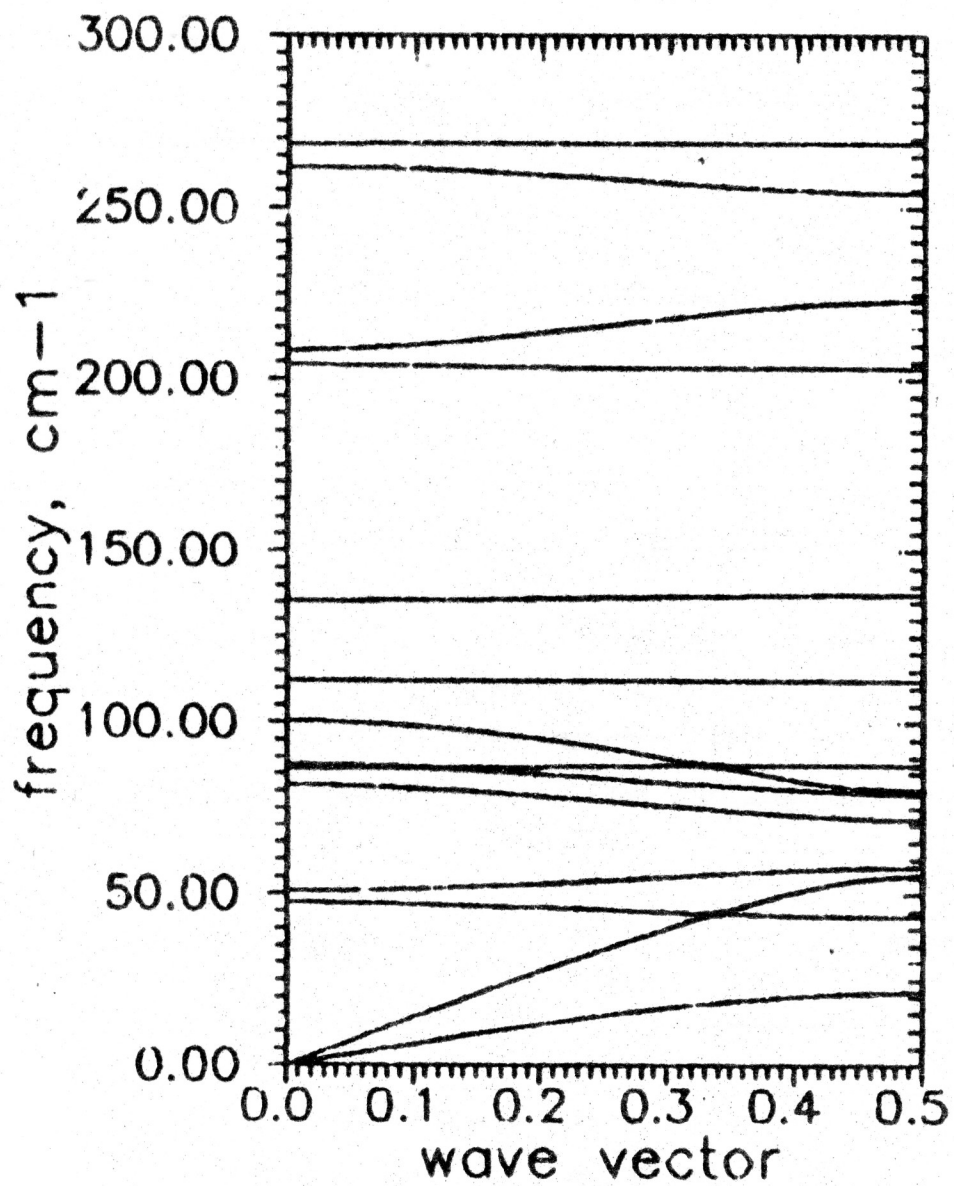


Рис.5. Рассчитанные дисперсионные кривые
фононов для направления [001]

пересечены, что существенно затрудняет их анализ - во всяком случае, для того, чтобы корректно получить вид дисперсионных кривых вблизи точек пересечения, необходимо проходить эти области с шагом порядка 0.001b , что, естественно, резко увеличивает время расчетов. Чтобы избежать этого, была дополнительно подготовлена подпрограмма анализа формы собственного вектора и его изменений от точки к точке зоны Бриллюэна. Ее применение позволяет ограничиться шагом $0.1+0.04\text{b}$ и, кроме того, сильно упрощает симметричный анализ результатов. На рис.6-9 показаны результаты подобных расчетов, полученных с ее применением - дисперсионные кривые для направления $[110]$. Корреляционная диаграмма для колебательных представлений в данном направлении показана на рис.10. Как видно из рис.9, в данном направлении имеется колебание типа Δ_4 , частота которого аномально снижается вблизи границы зоны Бриллюэна. В точке X (на границе зоны) оно преобразуется по представлению X_3 . Собственный вектор данного колебания приведен в табл.9.

Таблица 9

Собственный вектор "мягкой" моды на границе зоны Бриллюэна

сорт атома	тип смещения	$X_3: 6.2\text{ см}^{-1}$
Cd1	$u_x(1) = u_y(1) = u_z(1)$.00
Rb2	$u_x(2) = u_y(2)$	-.196
Rb3	$u_x(3) = u_y(3)$.196
C14	$u_x(4) = u_y(4)$.391
C15	$u_x(5) = u_y(5)$	-.391
C16	$u_x(6)$	-.340
C17	$u_z(7)$	-.340

Примечание: В соответствии с симметрией колебания все остальные $u_a(k) = 0$.

Как следует из анализа этих данных (необходимо учесть перенормировку на массы ионов при переходе к реальным их смещениям) данное колебание представляет собой поворот

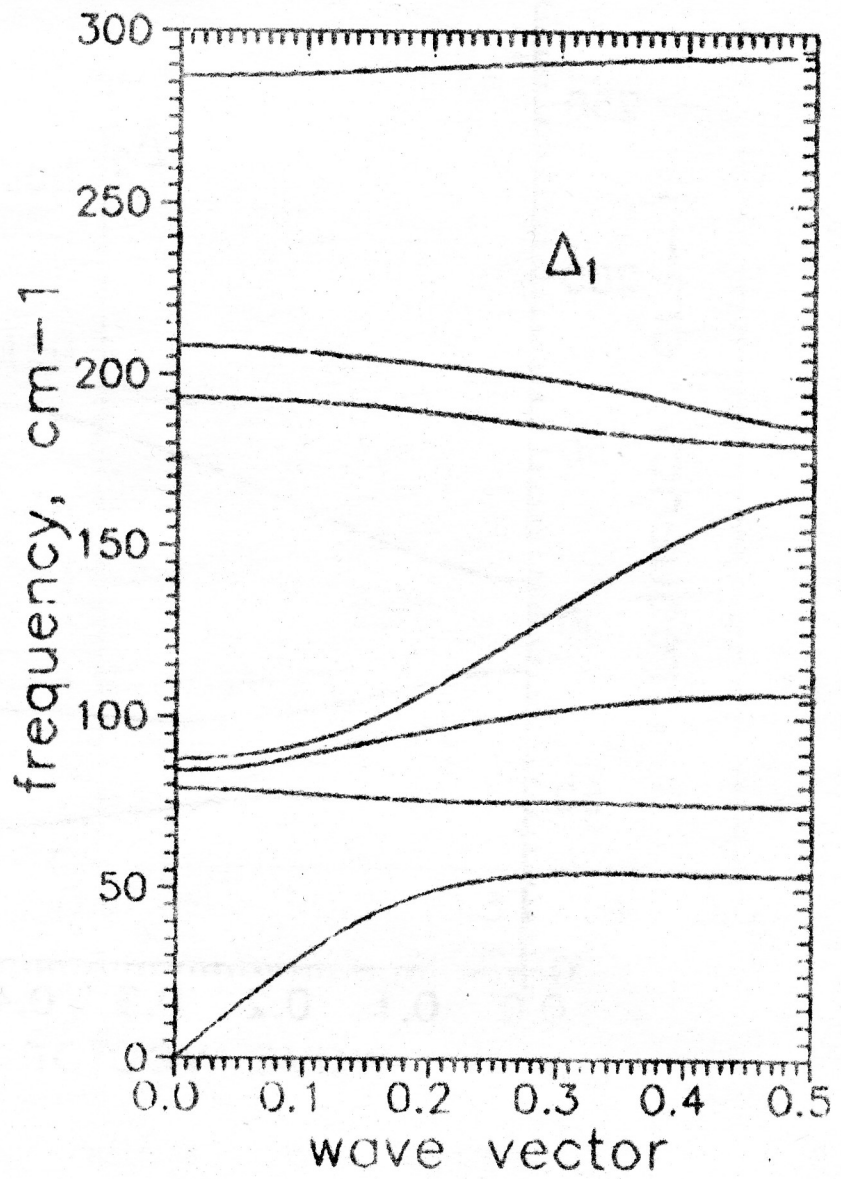


Рис.6 Дисперсионные кривые фононов в направлении [110] - представление Δ_1

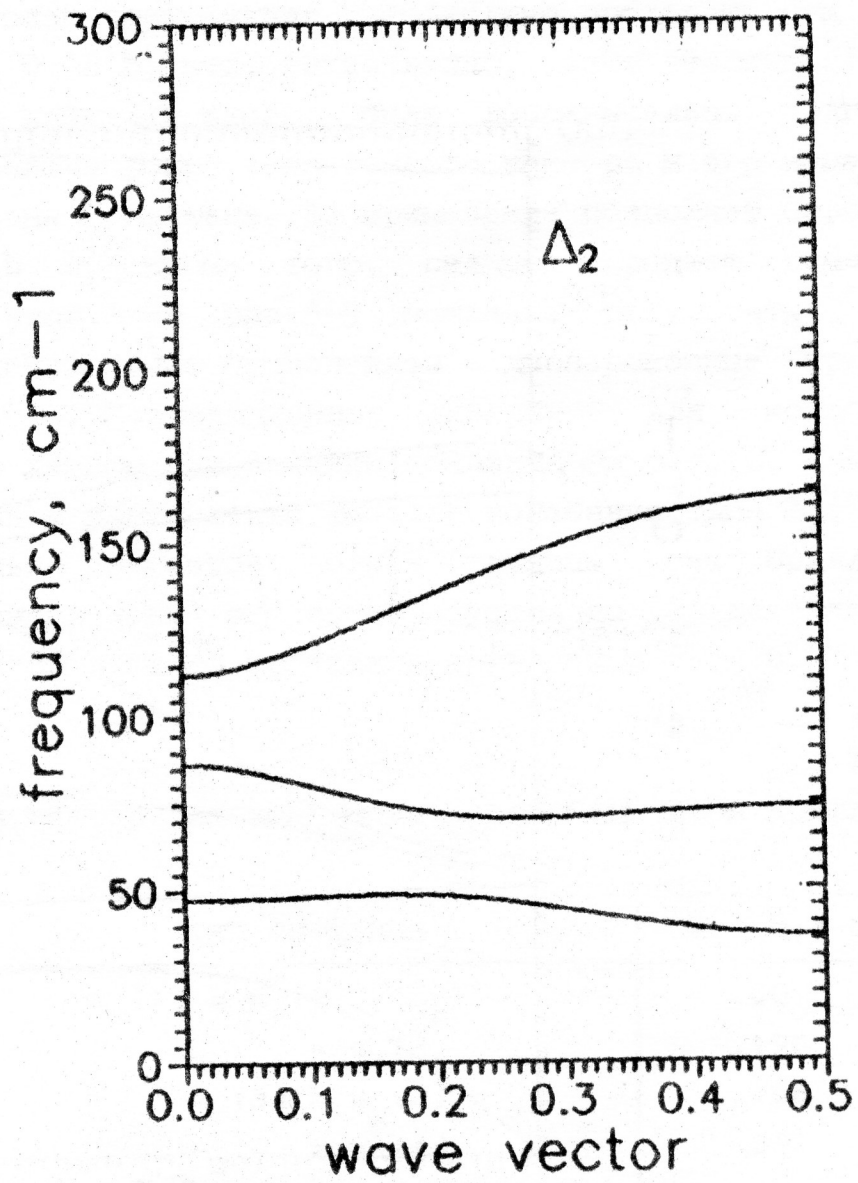


Рис.7 Дисперсионные кривые фононов в направлении [110] - представление Δ_2

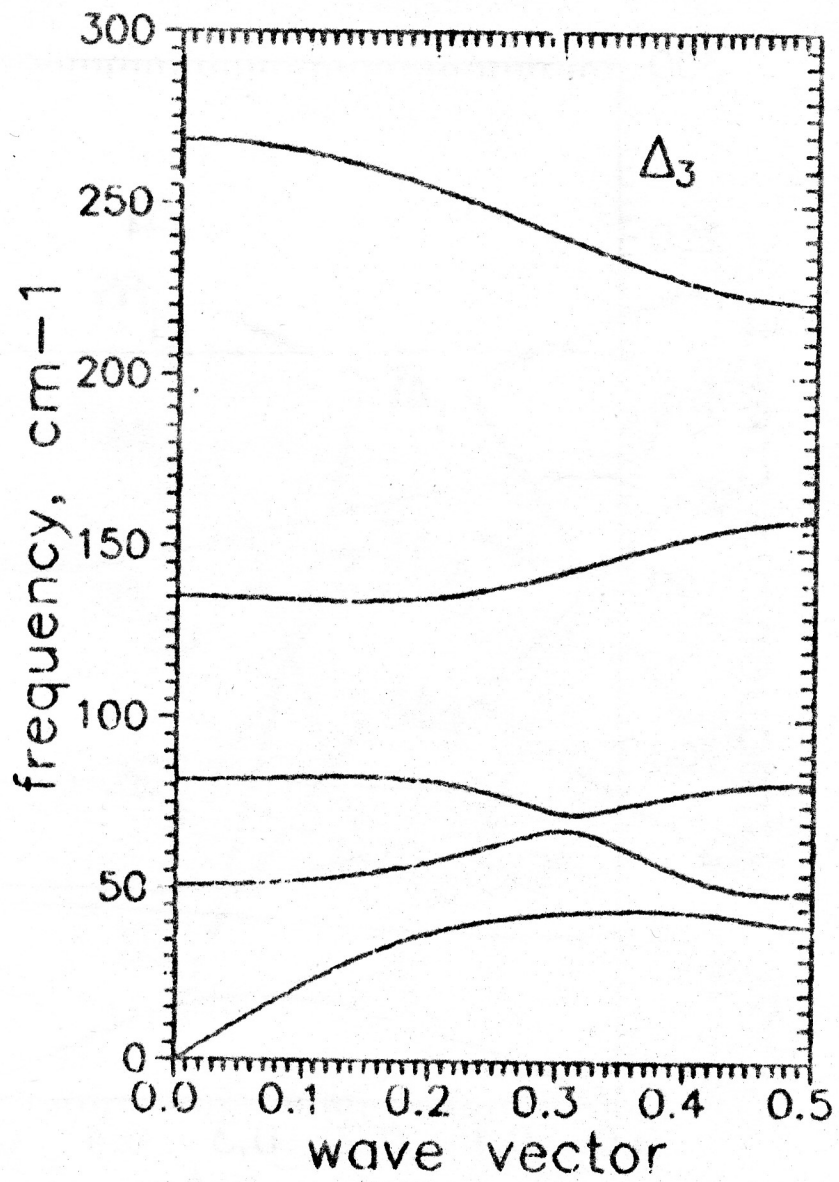


Рис.8 Дисперсионные кривые фононов в направлении [110] - представление Δ_3

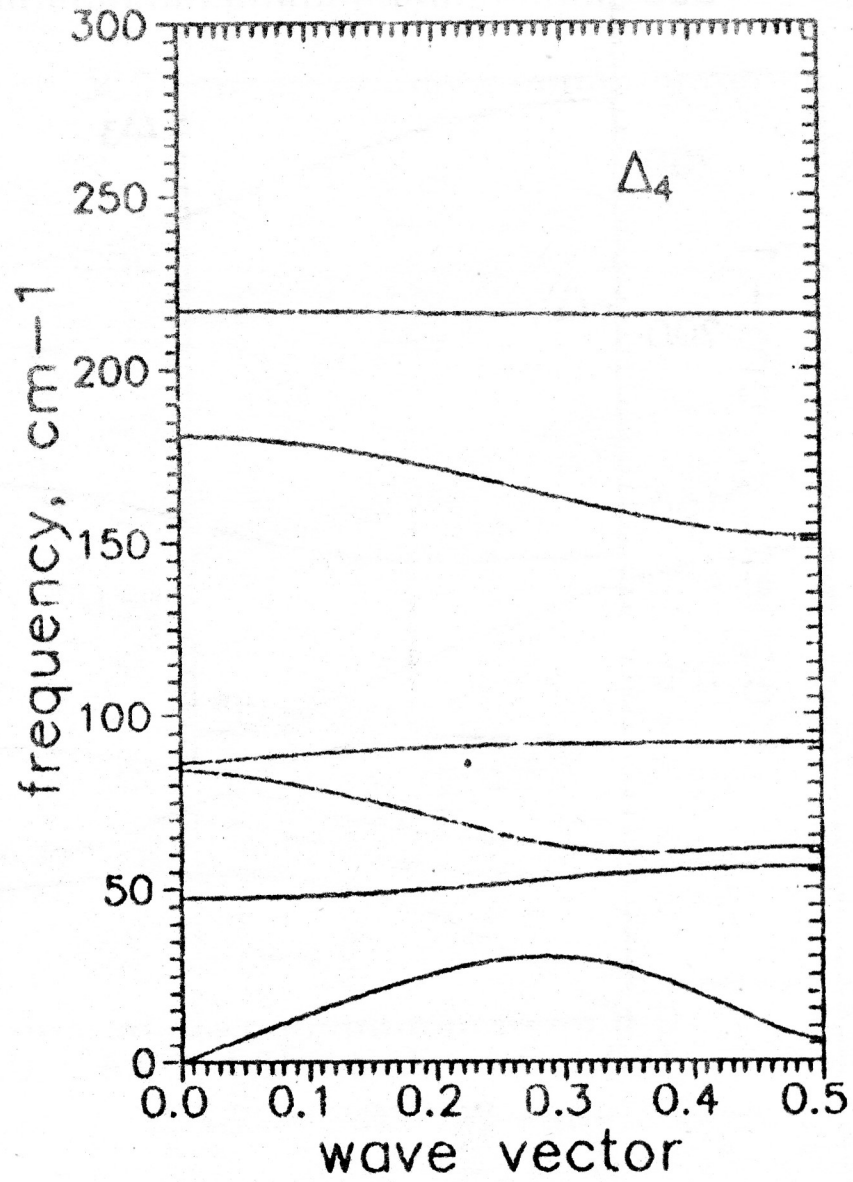


Рис.9 Дисперсионные кривые фононов в направлении [110] - представление Δ_4

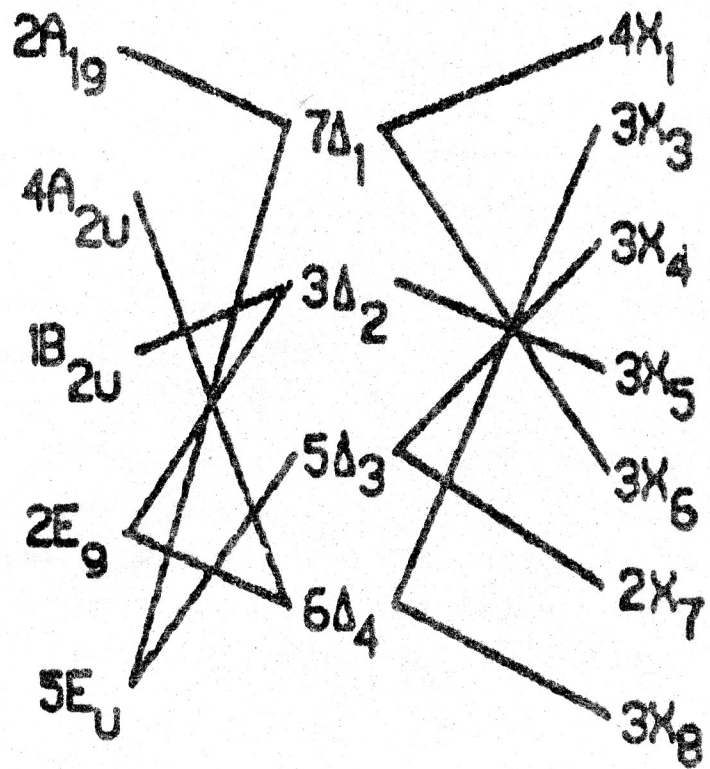


Рис.10 Корреляционная диаграмма неприводимых представлений, по которым преобразуются фононы в направлении [110].

практически жесткого октаэдра $\text{O}d\text{O}_1_6$, сопровождаемый небольшими, но не пренебрежимо малыми антисимметричными продольными колебаниями ионов Rb^+ .

Чтобы убедиться, что данная точка действительно соответствует минимуму дисперсионной кривой, были рассчитаны дисперсионные зависимости данного колебания во всей плоскости ΓU зоны Бриллюэна. Полученные результаты показаны на рис. 11,12. Видно, что точка $(.5, .5, .0)$ является глобальным минимумом данной зависимости (хотя "омягчение" происходит достаточно плавно - минимум имеет довольно плоское дно). Как показывает симметричный анализ, конденсация данной моды в этой точке должна приводить к образованию новой фазы симметрии $P_{\text{ссп}} (Z = 4)$, что действительно наблюдается экспериментально [1].

На дисперсионных зависимостях (рис.11,12) имеются также локальные минимумы в точке $(.5, .0, .0)$ и симметрично ей эквивалентных. Это свидетельствует, что при определенных внешних воздействиях, видимо, можно так деформировать форму потенциала, чтобы добиться конденсации этих точек.

Таблица 10

Выполнение условий устойчивости решетки (4.7), (4.8)

$P_\alpha(k)$	SR - олагаемое	C - олагаемое
$P_z(2)$	-.37	.37
$P_z(3)$.37	-.37
$P_z(4)$	-1.6	1.5
$P_z(5)$	1.6	-1.5
$f_{\alpha\beta}$	SR - олагаемое	C - олагаемое
f_{xx}	-11.6	11.6
f_{yy}	-11.6	11.6
f_{zz}	-14.6	14.2

Примечание: остальные $P_\alpha(k)$ и $f_{\alpha\beta}$ равны нулю в силу симметрии кристалла

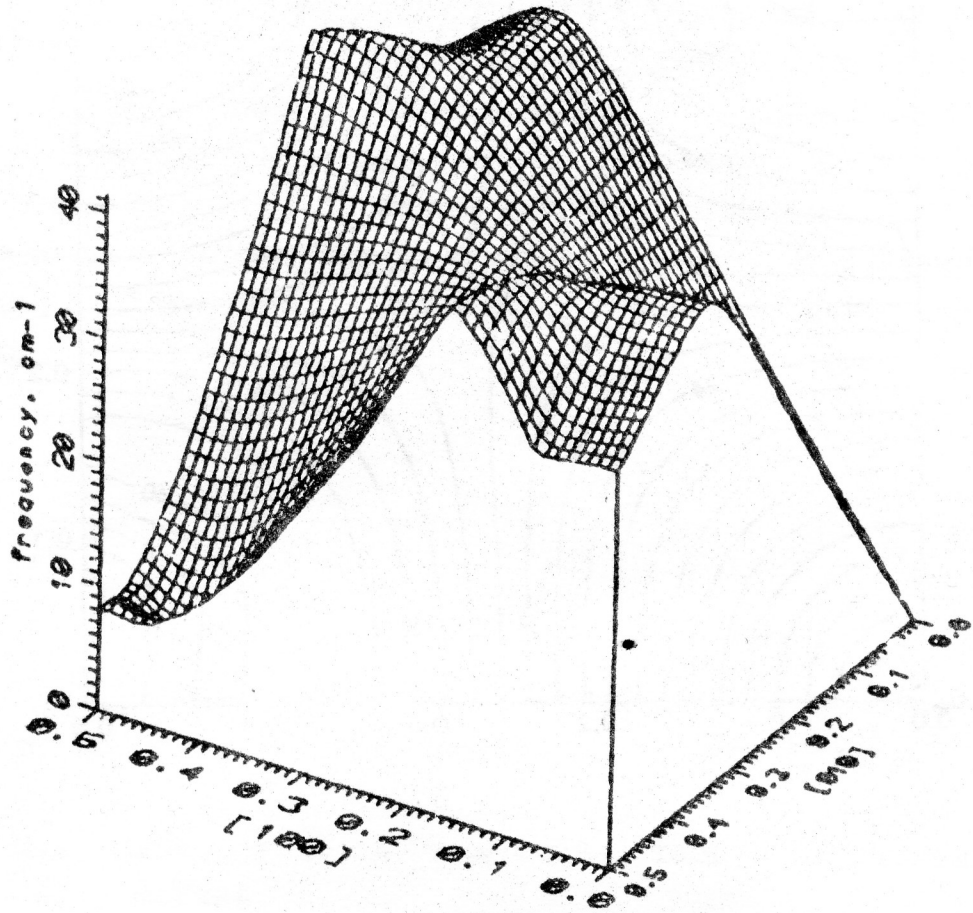


Рис.11. Дисперсионная зависимость частоты "мягкого" фонона в плоскости LQ

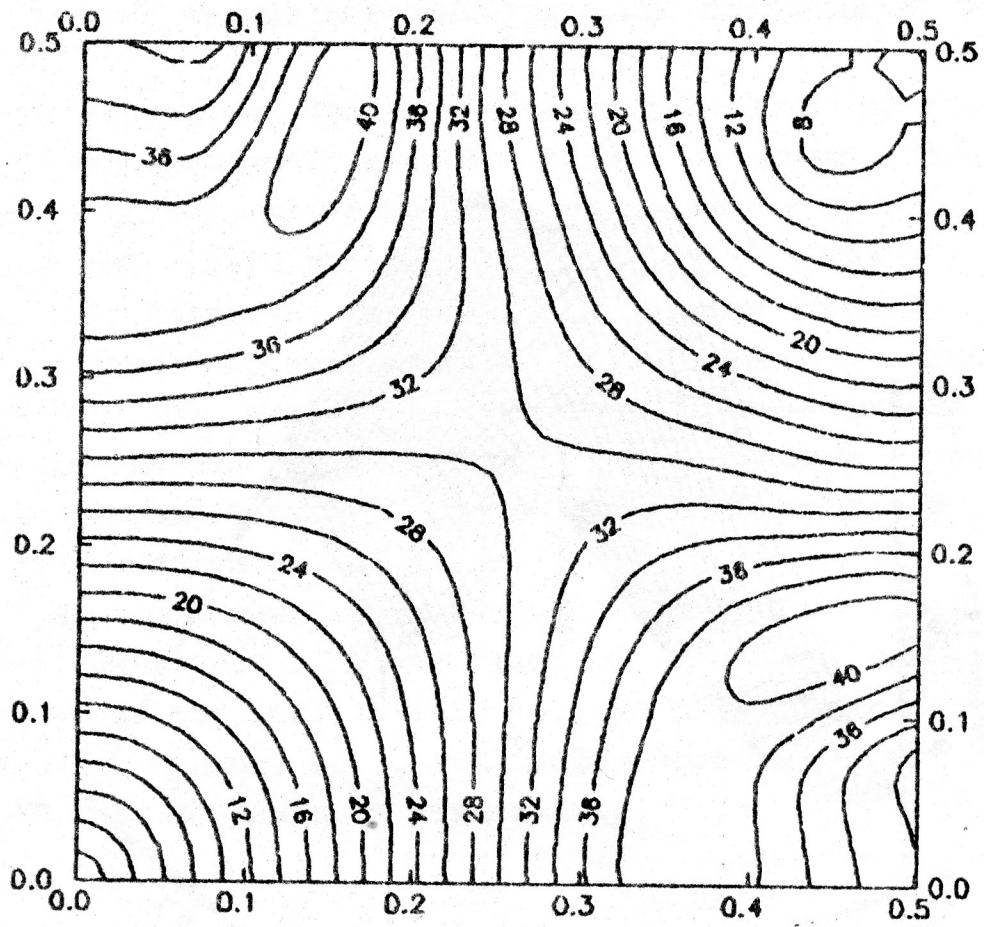


Рис.12. Сечения постоянной частоты для дисперсионной зависимости "мягкого" фонона (рис.11).

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что квазигармоническое рассмотрение может достаточно эффективно применяться для анализа колебательного спектра ионных кристаллов. На примере кристалла Rb_2CdCl_4 в рамках данного подхода удалось найти колебание, ответственное за фазовый переход в низкотемпературную фазу и определить его форму, проанализировать вклад различных типов взаимодействий в динамику решетки кристалла. Разработанные при этом программы расчетов могут применяться для подобных расчетов других кристаллов.

В заключение авторы выражают благодарность К.С.Александрову, В.Ф.Шабанову, С.В.Мислю, Л.М.Иомину за полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kruglik A.I., Vasilyev A.D., Aleksandrov K.S. The Crystal Structure of Rb_2CdCl_4 in Para- and Ferroelectric Phases. - Phase Transitions. 1989, v.15, p.69-76.
2. Борн М., Кунь Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. - ИЛ., Москва, 1958.
3. Урусов В.С., Дудникова В.Б. Полуэмпирическое приближение для энергии фтомизации кристаллов галогенидов двухвалентных металлов. - Теоретическая и экспериментальная химия, 1985, №6, с.708-713.
4. Yuen P.S., Murfitt R.M., Collin R.L. Interionic Forces and Polarization in Alkaline Earth Halide Crystals. - J.Chem.Phys., 1974, v.61, p.2383-2393.
5. Urusev V.S., Dudnikova V.B., Gagarin A.V., Calculations of Solution Energies of Alkaline-Earth Metal Ions in Alkali Halide Crystals. - Phys.Stat.Sol.(b), 1980, v.102, p.695-703.
6. Boyer L.L., Hardy J.R. Static Equilibrium Conditions for a Rigid-Ion Crystal, Phys.Rev.B., 1973, v.6, p.2886-2888.

7. Katiyar R.S., Krishnan R.S. Dispersion Relations for Phonon in Magnesium Fluoride. *Can.J.Phys.*, 1957, v.45, p.3079-3090.
8. Katiyar R.S. Dynamics of the Rutile Structure. 11. Lattice Dynamics of Magnesium Fluoride. *J.Phys.C.*, 1970, v.3, p.1693-1702.
9. Boyer L.L. Determination of Interionic Interactions in Complex Ionic Crystals from Structural and Lattice Dynamics Data. *Phys.Rev.B.*, 1974, v.9, p.2684-2692.
10. Cowley R.A. Some Calculations Using Ewald Transformation. *Acta Crystallogr.*, 1962, v.15, 687-690.

Ответственный за выпуск А.Н.Вторин

Подписано в печать 5.05.1991

Уч.изд.л.1.8 Тираж 70 экз. Заказ № 188

Отпечатано на ротационной ИФ СО АН СССР

660036 Красноярск, Академгородок,

Институт физики им.Л.В.Киренского