Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 9

10,04

Оптические колебания ионных кристаллов с двумя атомами в элементарной ячейке

© *А.А. Ступка*

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара,
Днепропетровск, Украина

E-mail: antonstupka@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 декабря 2013 г.
В окончательной редакции 13 марта 2014 г.)

Рассмотрены оптические колебания в ионном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке. С использованием концепции самосогласованного электромагнитного поля получено уравнение относительного движения разноименно заряженных подрешеток. Из условия электростатического равновесия определена частота, соответствующая поперечным оптическим фононам, а также найдено выражение для частоты собственных колебаний в ионном кристалле через физические характеристики кристалла. Установлено соответствие вычисленных значений последней экспериментальным данным.

1. Введение

Спектр оптических фононов является важной характеристикой кристалла [1,2]. Следуя теории Хуана Куня [3] (см. также [4]) для длинноволновых оптических колебаний кристалл можно рассматривать как непрерывную среду и использовать макроскопическое описание. Обычно при изучении оптических колебаний решетки рассматривают смещение положительно заряженной подрешетки относительно отрицательно заряженной, что характеризуется вектором смещения [3,4]

$$\mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_- = \mathbf{R}, \tag{1}$$

и вводят упругую силу, пропорциональную этому малому смещению

$$\mathbf{F}_\pm = \mp 1/2\,\omega_0^2 \mathbf{R} M_\pm. \tag{2}$$

Здесь $M_\pm$ массы соответственно положительно и отрицательно заряженных ионов. В (2) фигурирует феноменологическая частота ω_0, соответствующая собственным поперечным оптическим колебаниям ионов. Определим через известные макроскопические параметры ионного кристалла указанную частоту.

Как известно, электростатическое взаимодействие важно для корреляции движений разноименно заряженных подсистем в твердом теле. При рассмотрении звуковых волн в ионном кристалле роль электромагнитного поля и электростатической энергии была показана в работе [5]. При рассмотрении оптических колебаний в ионных кристаллах электромагнитное взаимодействие также является определяющим. Для модели свободных зарядов это показано в [6]. Движения решетки порождают самосогласованное электромагнитное поле $\mathbf{E}$. Будем считать, что в узлах решетки находятся массивные ионы. Пусть для простоты ионы однозарядны (щелочно-галоидные кристаллы). Оптические колебания являются высокочастотными для ионов (характерная частота — плазменная ионная [7]), что позволяет считать последние холодными зарядами — тепловым движением можно пренебречь. Среду можно считать однородной и для высокочастотных колебаний не учитывать пропорциональные градиентам силы упругости. Для простоты рассмотрим изотропный диэлектрик без дисперсии. Будем изучать малые колебания в немагнитных средах, тогда можно опустить релятивистскую магнитную часть силы Лоренца.

2. Оптические колебания ионных кристаллов

Запишем уравнения движения для ионных подрешеток каждого знака в описанной модели [8, (27.47)]

$$\ddot{\mathbf{R}}_+ = -1/2\,\omega_0^2 \mathbf{R} + e\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}/M_+, \tag{3}$$

$$\ddot{\mathbf{R}}_- = 1/2\,\omega_0^2 \mathbf{R} - e\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}/M_-, \tag{4}$$

Здесь введено локальное поле, действующее на ион и, согласно соотношению Лоренца, связанное в случае кубической симметрии кристалла с напряженностью среднего электрического поля $\mathbf{E}$ следующим образом [8,(27.30)]

$$\mathbf{E}^{\mathrm{loc}} = (\varepsilon_\infty + 2)/3\mathbf{E}. \tag{5}$$

ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, равная квадрату показателя преломления.

Самосогласованное среднее электромагнитное поле должно удовлетворять уравнениям Максвелла в диэлектрике [9]

$$\partial\mathbf{D}/\partial t = c\,\mathrm{rot}\mathbf{B} - 4\pi\mathbf{j}, \tag{6}$$

$$\partial\mathbf{B}/\partial t = -c\,\mathrm{rot}\mathbf{E}. \tag{7}$$

Здесь введена диэлектрическая индукция, учитывающая электронную поляризацию ионов

$$\mathbf{D} = \varepsilon_\infty \mathbf{E}, \tag{8}$$

в приближении малых колебаний линейно связанная с напряженностью электрического поля $\mathbf{E}$. В используе-

Частоты собственных продольных колебаний ионов некоторых галоидов щелочных металлов

Кристалл	ρ, 10^3 kg/m^3	ε_0	ε_∞	ω_L, 10^{13} s^{-1}	ω, 10^{13} s^{-1}	ω/ω_L
LiF	2.64	9.27	1.92	12.52	13.44	1.07
NaF	2.79	6.0	1.74	7.80	8.23	1.05
NaCl	2.17	5.62	2.25	5.00	5.42	1.08
NaBr	3.21	5.99	2.62	3.96	4.38	1.11
KCl	1.99	4.68	2.13	4.07	4.23	1.04
KBr	2.75	4.78	2.33	3.11	3.34	1.08
KI	3.12	4.94	2.69	2.61	2.90	1.11
RbCl	2.76	5	2.19	3.26	3.30	1.01
RbBr	2.78	5	2.33	2.42	2.23	0.92
RbI	3.55	5	2.63	2.06	2.06	1.00
CsCl	3.97	7.20	2.60	3.10	2.86	0.92
CsBr	4.44	6.51	2.78	2.10	2.10	1.00

мом континуальном приближении плотность тока ионов определенного знака такова

$$\mathbf{j}_\pm = \pm e n_\pm \dot{\mathbf{R}}_\pm, \tag{9}$$

где $\pm$ отвечает заряду, $n_\pm$ — плотность ионов. Кроме того, рассматривая длинноволновый предел, пренебрежем в уравнениях Максвелла (6) и (7) пространственными производными, после чего уравнение (7) тривиально и мы имеем из (6) уравнение для электрического поля, которое после линеаризации выглядит так

$$\varepsilon_\infty \partial \mathbf{E}/\partial t = -4\pi e n_0 (\partial \mathbf{R}_+/\partial t - \partial \mathbf{R}_-/\partial t), \tag{10}$$

где n_0 — равновесная плотность ионов определенного знака. При линеаризации полная производная по времени совпадает с частной. Перейдем в (10) к новой переменной $\mathbf{R}$ согласно (1)

$$\varepsilon_\infty \partial \mathbf{E}/\partial t = -4\pi e n_0 \partial \mathbf{R}/\partial t. \tag{11}$$

Вычитая (4) из (3), имеем

$$\ddot{\mathbf{R}} = -\omega_0^2 \mathbf{R} + e(\varepsilon_\infty + 2)\mathbf{E}/(3M), \tag{12}$$

где введена приведенная масса ячейки кристалла $M = M_+ M_-/(M_+ + M_-)$.

Полученное уравнение (11) для переменного поля дает связь с микроскопической характеристикой кристалла $\mathbf{R}$. Используем его для нахождения неизвестного коэффициента пропорциональности в выражении для силы (2).

Проинтегрировав уравнение (11), получим

$$\varepsilon_\infty \mathbf{E} = -4\pi e n_0 \mathbf{R} + \mathbf{D}_0, \tag{13}$$

где $\mathbf{D}_0$ — постоянная интегрирования, независящая от времени.

С другой стороны, при наложении статического поля $\mathbf{E}_0$ поляризация диэлектрика описывается статической диэлектрической проницаемостью ε_0. Считаем последнюю постоянной. И индукцию через постоянное поле можно записать так

$$\mathbf{D}_0 = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0. \tag{14}$$

В ε_0 входят как электронная, так и ионная поляризации [4]. То есть в статическом случае можем записать

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\mathbf{E}_0 = 4\pi e n_0 \mathbf{R}_0. \tag{15}$$

При наложении статического поля оптические колебания не активируются, т. е. $\ddot{\mathbf{R}}_0 = 0$ и мы имеем из (12) второе уравнение для статических значений переменных

$$0 = -\omega_0^2 \mathbf{R}_0 + e(\varepsilon_\infty + 2)\mathbf{E}_0/(3M). \tag{16}$$

Нетривиальное решение имеется лишь в случае обращения в ноль детерминанта этой однородной линейной системы уравнений (15) и (16), что дает

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2 n_0 (\varepsilon_\infty + 2)}{3M(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)} = \Omega_i^2 \frac{\varepsilon_\infty(\varepsilon_\infty + 2)}{3(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}. \tag{17}$$

Здесь введено обозначение для квадрата ионной плазменной частоты

$$\Omega_i^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2 n_0}{M\varepsilon_\infty}. \tag{18}$$

Теперь можно вернуться к рассмотрению оптических колебаний, когда постоянное поле $\mathbf{E}_0$ отсутствует. Тогда подставим значение частоты (17) и связь электрического поля со смещением подрешеток (13) в уравнение колебаний решетки (12)

$$\ddot{\mathbf{R}} = -\Omega_i^2 \frac{\varepsilon_\infty(\varepsilon_\infty + 2)}{3(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)} \mathbf{R} - \Omega_i^2 \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \mathbf{R}. \tag{19}$$

Будем искать решение (19) в виде [10, § 21]

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{R} \exp(\lambda t), \tag{20}$$

тогда получим два комплексно сопряженные значения

$$\lambda = \pm i \Omega_i \sqrt{\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)}{3(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}}, \tag{21}$$

что означает наличие малых гармонических колебаний вектора смещения $\mathbf{R}(t)$ с частотой

$$\omega = \Omega_i \sqrt{\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)}{3(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}}. \tag{22}$$

Как известно, в длинноволновом приближении частоты продольных оптических фононов и верхних фонон-поляритонов совпадают. Покажем сравнением с экспериментальным данными, что полученная частота (22) соответствует именно этому случаю.

Для сопоставления с экспериментальным значением частоты собственных продольных колебаний ионов ω_L удобно перейти в выражении (18) от плотности ионов одного знака к плотности массы кристалла ρ: $\frac{n_0}{M} = \frac{\rho}{M_+M_-}$. Тогда можно записать

$$\omega = 1.70156 \cdot \sqrt{\frac{\rho\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)}{M_+M_-3\varepsilon_\infty(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}} 10^{-9}\,\mathrm{s}^{-1}. \quad (23)$$

Значения ρ взяты из [11], данные ε_0 и ε_∞ воспроизводятся по таблице 2.1, а ω_L — по таблице 2.2 из [12].

Соответствие (см. таблицу) можно признать хорошим для использованной классической модели.

3. Заключение

Использовано макроскопическое континуальное описание ионного кристалла. Найдена связь самосогласованного электромагнитного поля с относительным смещением разноименно заряженных решеток с использованием концепции локального поля, действующего на ионы. Это позволило получить уравнение оптических колебаний в ионном кристалле и определить соответствующую собственную частоту. Выражение для последней пропорционально частоте ионных плазменных колебаний в поляризуемом кристалле. Полученные численные значения частоты продольных колебаний хорошо соответствуют известным экспериментальным значениям.

Список литературы

[1] В.С. Виноградов, В.Н. Джаган, Т.Н. Заварицкая, И.В. Кучеренко, Н.Н. Мельник, Н.Н. Новикова, E. Janik, T. Wojtowicz, О.С. Пляшечник, D.R.T. Zahn. ФТТ **54**, 1956 (2012).

[2] Л.К. Водопьянов, С.П. Козырев, Ю.Г. Садофьев. ФТТ **45**, 1892 (2003).

[3] Kun Huang. Proc. Roy. Soc. A **208**, 352 (1951).

[4] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1986).

[5] A.A. Stupka. Ukr. J. Phys. **58**, *12*, 1156 (2013).

[6] A.A. Stupka. Ukr. J. Phys. **58**, *9*, 863 (2013).

[7] Электродинамика плазмы / Под ред. А.И. Ахиезера. Наука, М. (1974).

[8] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Т. 2. Мир, М. (1979).

[9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982).

[10] Н.С. Пискунов. Дифференциальное и интегральное исчисление. Т. 2. Наука, М. (1972).

[11] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Химия, Л. (1978).

[12] Дж. Рейсленд. Физика фононов. Мир, М. (1975).