

不同边界条件的氯化钠结构晶格振动*

李智强, 沈 岩, 许春川, 陆夏莲
(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究 NaCl 结构晶格的振动时, 对于每一个维度都可采用自由边界或循环边界条件, 也可采用 Mobius 带状的拓扑边界条件. 3 种边界条件所给出的模花样和谱分布完全不同.

关键词: 晶格振动; NaCl 结构; Mobius 带

中图分类号: O481.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0036-03

1 晶格振动中的不同边界条件

计算氯化钠结构型晶格振动时, 可采用最近邻键长力系数 f , 键角力系数 h 和二面角力系数 g 等 3 个独立参量. (f, h, g) 决定了体系的振动方程^[1]. 下面先讨论图 1 所示的 $3 \times N \times 4$ 的长片状体系, 当 $N \gg 4$ 时它可认为是一维体系.

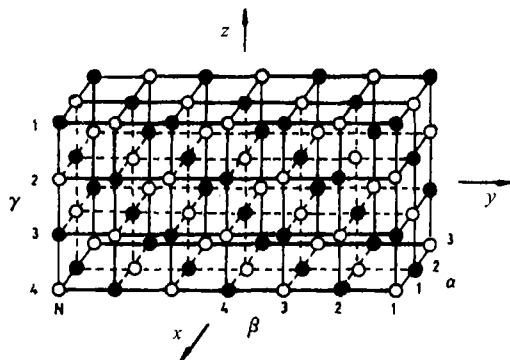


图 1 NaCl 结构体系
Fig.1 NaCl structure

图 2 (a) 示出了体系的外形, 这时的边界实际上是自由的, 称为自由边界条件. 图 2 (b) 为采用循环边界条件时体系的外形; 类似地也可采用图 2 (c) 的拓扑边界条件, 这时的体系成为一个 Mobius 带^[2].

2 同一组振动方程的解

在图 1 的同一个体系中, 设 2 种原子的质量分别为 m_- 和 m_+ , 最近邻距离为 a , 简谐振动角频率为 ω . 令

$$H = h/f, G = g/f, \\ M = \sqrt{m_- / m_+}, E = \sqrt{m_- m_+} \omega^2 / f a^2 \quad (1)$$

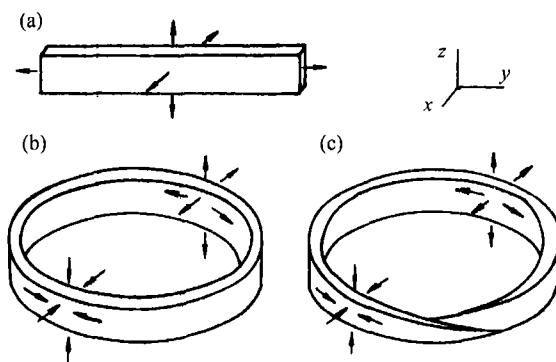


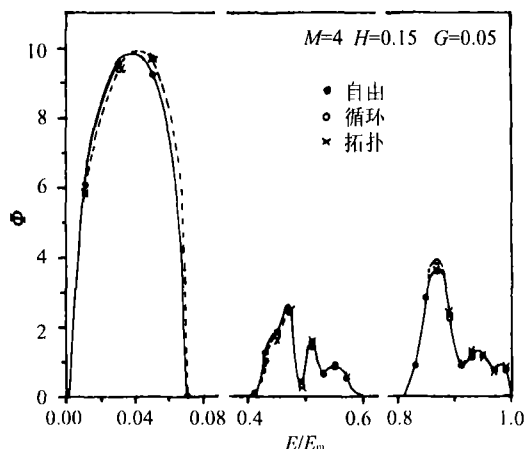
图 2 3 种边界条件
Fig.2 Three kinds of boundary conditions

对于给定的 (H, G, M, N) 值, 可由计算机解出体系的振动方程. 对于自由边界条件, N 可为奇或偶数. 化学结构使在循环边界条件时 N 只能为偶, 而在拓扑边界条件时 N 只能为奇. 在自由边界条件下体系有 6 个零频模; 其中 3 个为平移, 另 3 个为旋转. 用循环边界条件只给出 4 个零频模; 其中 3 个为平移, 1 个为旋转 R_y . 而图 2 (b) 中的平移 T_y 实际上表现为体系的旋转 R_z , 平移 T_x 表现为环的直径的伸缩. 在拓扑边界条件下只得到两个零频模; 即 T_y 和 R_y , 而图 2 (c) 的 R_y 表现为 Mobius 带的翻转而非整体的旋转, T_y 则表现为体系的旋转 R_z .

当 N 足够大时, 计算给出不同边界条件的最大本征值 E_m 相等; 谱分布 $\Phi(E)$ 也好像相同, 但其实并非一样. 图 3 给出 $N = 40$ (拓扑边界

* 基金项目: 中山大学科研基金资助项目 (019-421172)

收稿日期: 2001-01-02; 作者简介: 李智强 (1973-), 男, 博士生; 通讯联系人: 陆夏莲.

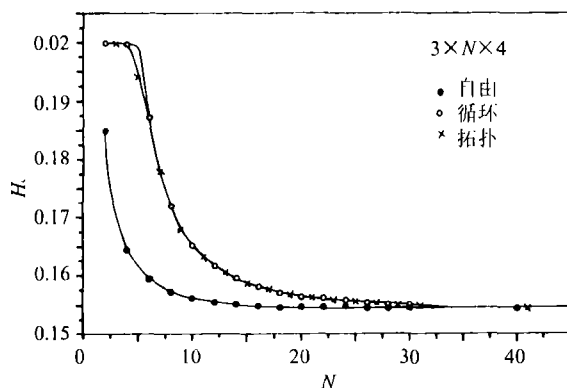
图3 $3 \times N \times 4$ 体系的谱分布Fig.3 The distribution function of $3 \times N \times 4$ system

条件时 $N = 41$ 的 $\Phi(E)$ 归一化曲线;它分为低频支、中频支和高频支,3支频谱之间有2个禁区,3种边界条件下低频支都有 $18N$ 个频率,即为体系自由度之半.对于相同的 N ,不同边界条件给出中频支模的数目不同.只有当 N 足够大时,这些数目才接近于 $7N$;这是因为 $\pm y$ 端各只有12个原子,但 $\pm x$ 和 $\pm z$ 端面上原子的数目比例于 N 增大;而后4个方向的边界都是自由的.

3 晶化模

在自由边界单原子简单立方结构体系中,发现晶格振动出现一个晶化模.当 H 增大至临界值 H_c 时其频率软化至0;而在 $H > H_c$ 时 $E < 0$ 使体系成为不稳定^[3].这相当于在图2(a)中取 $m_- = m_+$.计算表明 H_c 值和 M 、 G 值无关.在循环和拓扑边界条件下,也可找到晶化模,但 H_c 比自由边界时的值大.图2的小箭头描述了晶化模的花样.在自由边界条件下它表现为各原子同步地远离或靠近体系质心作振动.当 $H = H_c$ 时各原子以零频率离开质心不再回来而使结构解体.在循环和拓扑边界条件下,晶化模表现为各原子朝环的某个点靠近而离开相对的另一个点,2个点成为环的直径的2个端点.当 $H = H_c$ 时,环状体系在后一个点上断裂,但并不解体.

图4示出体系的 H_c 值随 N 的变化,它反映出小 N 的体系可容许更大的 H 值.就是说晶化模使小体系比大体系更容易稳定.当 N 很大时 $3 \times N \times 4$ 体系在3种边界条件下的 H_c 值相等;这是因为这里只有一个维度改变了边界条件,

图4 $3 \times N \times 4$ 体系的 H_c 值Fig.4 Values of H_c of $3 \times N \times 4$ system

还有 x 和 z 2个维度一直都用自由边界条件.若3个维度均改用循环或拓扑边界条件,则对同样原子数目的体系,自由边界条件的 H_c 总比其它边界条件的值小很多.就是说,计算表明在式(1)中若因键长力系数 f 减小或键角力系数 h 增大而使 H_c 增大时,晶化模将先使自由边界条件的体系不稳定,但循环或拓扑边界条件的体系仍可稳定.因为真实体系均为自由边界,故按软模理论在循环或拓扑边界条件下为稳定的晶体,客观上早已成为不稳定的了.

4 模花样特征

对于 $2N \times 2N \times 2N$ 个原子组成的三维 NaCl 结构体系,当3个维度均用循环边界条件时,振动谱分布 $\Phi(E)$ 分为声学支和光学支,每支有 $12N^3$ 个频率;模的总个数等于体系的自由度.当 M 不太接近于1时,两支频谱之间出现一个禁区^[1].图5给出 $8 \times 8 \times 8$ 体系在自由边界条件下的谱分布,对于 N 值更大的 $2N \times 2N \times 2N$ 体系, $\Phi(E)$ 曲线和图5相差很小.比较图5和图3可见体系中只要有一个维度采用了自由边界条件, $\Phi(E)$ 曲线总是分成低频、中频和高频3支;当 M 不太接近于1时3支频率之间出现2个禁区.

设 $m_- > m_+$,由计算机可给出自由边界条件下各重原子均方振幅与轻原子均方振幅之比 r ,图5给出了 $8 \times 8 \times 8$ 体系各支频谱的 r 值曲线.对于低频支总有 $r > 1$;其中最大的 r 可达95.32.这表明在低频支中主要是重原子的振动而轻原子几乎不动.对于大部分的高频支模, $r < 0.001$;其中许多模还有 $r = 0.0000$.这表明在高频模中只有轻原子的振动而重原子几乎可视为不作振动.

中频支有 $0.001 < r < 0.01$, 表明轻和重两种原子都在振动。

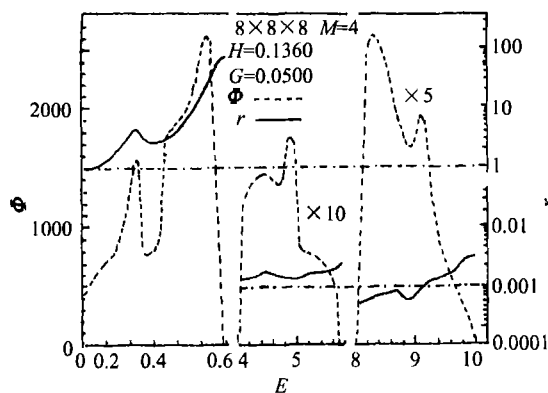


图5 自由边界条件下的振动模特征

Fig.5 Characteristics of vibrational modes in free boundary condition

然而在三维循环边界条件下给出的声学支有 $r \equiv 1$ 而光学支有

$$r = 1/M^4 \quad (2)$$

可见自由边界下的低频支不是声学支而高频支也不是光学支; 并且在中频支的范围内用循环边界条件根本找不到简谐频率。

5 讨论

图2只给出 y 方向1个维度的3种边界条件, x 和 z 方向也可独立地选择类似于图2中的

任一边界条件。从而对于一个 NaCl 结构的 $N \times N \times N$ 体系, 一般地可以出现 27 种不全相同的边界条件, 从而由相同的力系数和同一组振动方程给出 27 种完全不同的晶格动力学结果。类似的 27 种边界条件用来讨论晶体中电子的运动时, 也将给出体系的 27 种不同的能带结构。在固体物理著作中只偏爱选择 27 种边界条件之一, 即 3 个维度均为循环边界; 这无非是早期为降低自由度便于求解的历史所造成的。现代计算机技术足以解决超过 10 万个原子组成的体系的晶格动力学问题。这样大的体系的性质已很接近于实际晶体, 不必再局限于某种人为限制的边界条件。由此而得到的新结果是值得注意的问题, 其它结构晶体也有类似的问题。

根据现代的工艺技术, 图2示出的3种 NaCl 结构客体原则上都可分别制造出来, 它们的宏观和微观性质有什么不同, 也是值得注意的问题。

参考文献:

- [1] 李景德, 蒋志洁. 晶格动力学中的波矢表象[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1993, 32(1): 1-8.
- [2] ARNOLD. 初等拓扑的直观概念[M]. 王阿雄译. 北京: 人民教育出版社, 1980. 59.
- [3] 李景德, 陆夏莲, 李家宝. 立方结构体系的真简谐模[J]. 中国科学(A辑), 1991, 6: 614-621.

Lattice Vibration of NaCl Structure in Different Boundary Conditions

LI Zhi-qiang, SHEN Yan, XU Chun-chuan, LU Xia-lian

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Topological boundary condition as well as free and periodic boundary conditions, were applied to the study of lattice vibration of NaCl structure in each dimension. The results show that the vibrational modes and distribution function are very different from each other.

Keywords: lattice vibration; NaCl structure; Mobius band