

文章编号: 0529-6579 (1999) 03-0030-04

两种边界条件的氯化钠结构晶格振动^{*}

钟小丽, 李智强, 李景德, 陆夏莲

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 比较了自由和循环边界条件下氯化钠结构晶格振动计算结果. 除平移模外 2 种条件下其余的模和频率均完全不同. 当晶格中 2 种原子的质量比增大时, 自由边界条件下的频谱分布出现 2 个禁区; 不再能分为光学支和声学支.

关键词: 晶格振动; 氯化钠结构型; 自由边界条件

中图分类号: O 481.2 **文献标识码:** A

1 氯化钠结构型

晶格振动具体计算 1940 年始于氯化钠. 熟知的具有氯化钠结构的晶体超过 60 种; 从离子键到共价键都可出现. 传统计算要从键结构来分析力系数^[1]; 必须逐一晶体采用不同的近似才能具体地计算. 若采用独立内坐标方法引入键长、键角和二面角力系数, 则可按结构型写出普适的振动方程而不必作任何近似假设^[2]. 在传统的循环边界条件下, 此法已给出一些有趣结果. 但对晶体稳定性等许多重要性质, 体系的边界是自由的. 自由边界条件下的晶格动力学结果很不同于循环边界^[3]. 在相同参数下比较两种边界条件结果的差别以提供作实验判断的依据, 氯化钠结构型的众多晶体是最理想的例子.

可惜自由边界条件下双原子晶体的计算碰到自对称坐标的困难, 使得多年来未能得出具体结果. 下面提出解决方法.

2 小自由度的精确解

考虑图 1 的 $2 \times 2 \times 2$ 个原子组成的超细晶粒, 它具有氯化钠型结构. 晶体总是由小至大逐步生长起来的, 若这个体系不稳定, 则根本不存在宏观尺寸的晶体, 故对此小体系的讨论有着重要实际意义. 此时的自由度为 24, 容易求出振动方程的精确解. 体系对称点群为 T_d , 因为 $T_d \supset D_2$, 故可用 D_2 按空间型将解分为 (A, B_1, B_2, B_3) 4 支. 其中的 3 个 B 支是简并的, 故只须解出 A 和 B_1 支; 每支自由度降低至 6. 这种分支方法可避免出现自对称坐标. 由 $x=y$ 给出的图 1 的平面是对称面. 对它是对称或反对称的解区别记为 $(A^+$,

^{*} 基金项目: 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1998-12-16

作者简介: 钟小丽, 女, 1959 年生, 讲师

通讯联系人: 李景德.

B_1^+ 支和 (A^-, B_1^-)

支.

晶体中两原子的质量记为 $m_{\pm}$, 键长力系数为 f , 键角力系数为 h , 二面角力系数为 g ; 晶体的最近邻距为 a , 简谐振动角频率为 ω . 令

$$H = h/f, G = g/f, M = \sqrt{m_-/m_+},$$

$$E = (\omega^2/f a^2) \sqrt{m_- m_+} \quad (1)$$

振动方程^[2]的本征值 E 在此体系的精确解为

$$\left. \begin{aligned} B^- \text{支}, E=0, (M+1/M); \\ B^+ \text{支}, E=0, (M+1/M)(1+2G), \\ \frac{1}{2}(M+1/M) \pm \frac{1}{2}[(M+1/M)^2 - 32H + 64H^2]^{1/2}; \\ A^- \text{支}, E = (M+1/M)(G+1/2) \pm \frac{1}{2}[(M+1/M)^2(1+2G)^2 - \\ 16(H+2G)(1-H)]^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

A^+ 支的 4 个本征值可由下列方程的根给出

$$E^2 - (2G+1)(M+1/M)E + [4G^2 + 4G + 1 - a_1/2 \pm (1/2)(a_1^2 - 4a_2)^{1/2}] = 0 \quad (3)$$

$$\text{其中, } a_1 = 2(1-5H-2G)^2 + 18H^2, a_2 = (1/2 a_1 - 18H^2)^2 \quad (4)$$

已经编制了用 D_2 解 $2n \times 2n \times 2n$ 体系的电算程序. 当 $n=1$ 时电算结果和式(2)~(4)一致. 小体系的精确解可以用来判断复杂程序的正确性.

3 循环边界条件

在图 1 中设想在 $\pm y$ 两侧有原子 A' 和 B' . 令 A' 和 A 的运动相同, B' 和 B 的运动相同; 从而附加了外作用于体系. 类似地处理 $\pm x$ 和 $\pm z$ 方向的外作用, 其结果就是对 $2 \times 2 \times 2$ 体系采用了循环边界条件. 这时体系仍有 D_2 对称, 而且自由度不变; 无非在动力学矩阵中附加了一些假想键贡献的项. 故仍可用上方法按 D_2 分支求得其精确解. 结果 A^+ 支是二重简并的, 并且也和 A^- 支简并; 三重简并的本征值为

$$E = (M+1/M)(1+4G) \pm [(M+1/M)^2(1+4G)^2 + (256H-64)(H+G)]^{1/2} \quad (5)$$

而 B_1 支有 2 对二重简并解

$$E = (M+1/M) \pm [(M+1/M)^2 + (8H-2)^2 - 4]^{1/2} \quad (6)$$

和两个单态本征值

$$E = 0, (M+1/M)(2+8G) \quad (7)$$

以一般可能的参数($m_{\pm}, f, h, g, a$)直接代入计算表明, 除 $E=0$ 的平移模之外, 自由边界的式(2)~(4)和循环边界条件的式(5)~(6)给出的 2 组本征值之间, 找不到相同的值.

对于 $2 \times 2 \times 2$ 体系, 除平移模外两种边界条件给出完全不同的结果; 这是显然的, 也是可令人接受的. 但将这个结论推广至 n 值很大的 $2n \times 2n \times 2n$ 体系, 就很难被人接受;

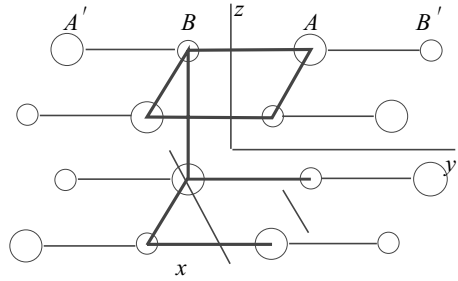


图 1 $2 \times 2 \times 2$ 氯化钠结构
Fig. 1 NaCl structure of $2 \times 2 \times 2$

因为自 1912 年以来^[1]，在晶体理论中人为地附加循环边界条件已被公认为正确. 从未有人怀疑因而得到的理论结果完全不同于实际上为自由边界的晶体. 后面的计算将指出，这个结论的推广是必然的.

在得出式(5)~(7)时并不须引入波矢量的概念. 但将波矢量方法的通解^[2]用于图 1 的体系，也可得到式(5)~(7).

4 自由边界的谱分布

在自由边界条件下对自由度较大的体系，可按分解为 $(A^\pm, B^\pm)$ 支的方法编程电算. 用 PENTIUM II (686)微机解决 $14 \times 14 \times 14$ 体系问题并无困难. 事实上体系原子数目不少于 1 000 时，得到的振动频谱分布 $\Phi(E)$ 已接近收敛；体系原子数目再增多对 Φ 影响很小^[3]. 图 2 是对 $10 \times 10 \times 10$ 体系的一些计算结果. $\Phi(E/E_m)$ 归一化到曲线所围面积等于 1. E_m 是最大本征值；图 3 给出 E_m 随 M^2 近线性地变化. 因为晶体稳定条件要求 $H \leq 0.136\ 0^{[3]}$ ，而 $G \ll H$ ，故为简单起见取 $G=0$.

当 $M=1$ 时 Φ 曲线不出现禁区. 图 4 表明 M 增大时 Φ 曲线出现两段 $\Phi=0$ 的禁区. 结构中 2 种原子的质量比增大至 16 时 $M=4$ ；此时谱分布成为 3 个尖峰. 若在考虑轻原子运动时近似视重原子不动，则可视高频峰为轻原子在固定位阱中的振动频率所提供. 而重原子在轻原子的时间平均作用产生的位阱中运动，提供了低频峰. 具体分析振动模花样也可得出相同结论. 高频振动在低频调制下会出现差频， $(E/E_m)=0.4 \sim 0.5$ 的峰可认为是差频的贡献. 由式(1)定义的 E 和 ω 的关系，计算出中心峰的位置很接近于差频. 模花样表明，在自由边界下不存在光频和声频支的差别. 得到的图像即使在定性上也完全区别于循环边界条件. 后者在 M 值增大时谱分布只出现一个禁区，它将声频支和光频支隔开^[4]；此时不存在中心峰.

循环边界条件是否适用于晶格动力学，这是一个十分严重的问题，有许多实验方法可以观察晶格振动谱分布. 上述结果提供了有用的实验判断依据.

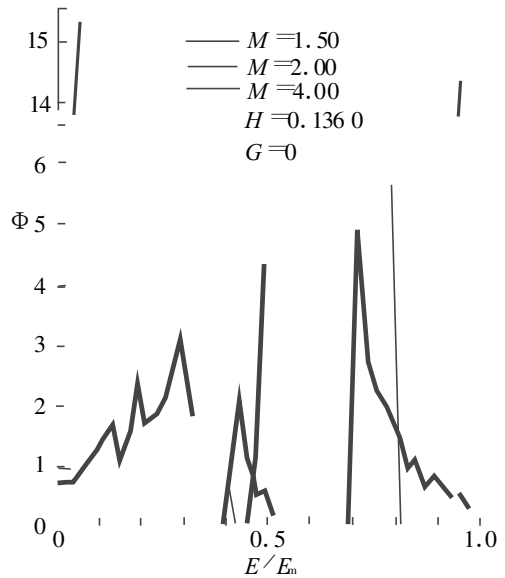


图 2 $2n \times 2n \times 2n$ 氯化钠的谱分布

Fig 2 Spectrum of NaCl structure for $2n \times 2n \times 2n$

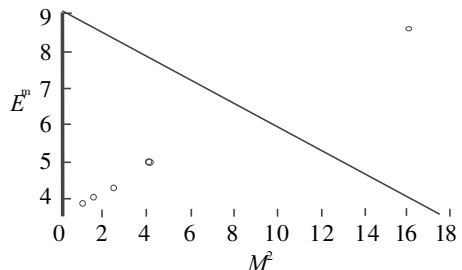


图 3 NaCl 结构的最大本征值

Fig 3 Maximum eigen value of NaCl structure

参考文献:

- [1] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices [M]. London: Oxford University Press 1954. 77~79.
- [2] 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.
- [3] LI J D, LU X L, LI J B. The true Hamonic modes in a cubic structure system. [J]. Science in China (A), 1992, 35 (1): 70~80.

Lattice Vibration of NaCl Structure in Two Boundary Conditions

ZHONG Xiao-li^{*}, LI Zhi-qiang, LI Jing-de, LU Xia-lian

Abstract: The theoretical results of lattice vibration for NaCl structure in free and cyclic boundary conditions are compared. With the exception of translation mode, all modes and frequencies are different in two boundary conditions. When the masses of two atoms in the lattice are very different, there are two forbidden gaps in the spectrum for free boundary condition. In this case, it is impossible to distinguish between optical and acoustic branch in free boundary condition.

Keywords: lattice vibration; NaCl structure; free boundary condition

《中国学术期刊(光盘版)检索与评价数据规范》说明(2)

参考文献, 为对期刊论文引文进行统计和分析的重要信息源之一, 采用 GB7714 推荐的顺序编码制格式著录. 现采用的编排格式与从前不同的主要责任者, 增加了参考文献类型标识.

主要责任者中如是外国作者或中国作者用汉语拼音书写的, 姓氏全部字母均大写, 名字可缩写, 并用大写, 但不得出现缩写点. 多个责任者之间用“,”分隔.

为统计和分析方便, 根据 B3469 规定, 以单字母方式标识各种参考文献类型. 其中, 专著 [M], 论文集 [C], 报纸文章 [N], 期刊文章 [J], 学位论文 [D], 报告 [R], 标准 [S], 专利 [P]. 对专著、论文集、析出文献, 其文献类型标识建议采用单字母 [A]. 示例:

① 专著、论文集、学位论文、报告

[序号] 主要责任者. 文献题名 [文献类型标识]. 出版地: 出版者, 出版年. 起止页码.

② 期刊文章

[序号] 主要责任者. 文献题名 [J]. 刊名, 年, 卷 (期): 起止页码.

③ 论文集、析出文献

[序号] 析出文献主要责任者. 析出文献题名 [A]. 原文献主要责任者 (任选). 原文献题名 [C]. 出版地: 出版者, 出版年. 析出文献起止页码.

④ 专利

[序号] 专利所有者. 专利题名 [P]. 专利国别: 专利号, 出版日期.

(本刊通讯员)

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China