А.А. СТУПКА

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
(Просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ 49010; e-mail: antonstupka@mail.ru)

УДК 530.1

ЧАСТОТИ ДОВГОХВИЛЬОВИХ ФОНОН-ПОЛЯРИТОНІВ ТА ОПТИЧНИХ ФОНОНІВ У ДВОАТОМНИХ ІОННИХ КРИСТАЛАХ

Розглянуто довгохвильові фонон-поляритони і поздовжні оптичні фонони в іонних кристалах з двома атомами в елементарній комірці. Використано модель точкових зарядів і самоузгодженого електромагнітного поля в діелектричному середовищі. Отримано стандартні закони дисперсії для обох гілок фонон-поляритонів як поперечних хвиль. Частоту поздовжніх оптичних фононів виражено через іонну плазмову частоту у діелектрику з множником $\sqrt{\varepsilon_0/(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)}$ зі статичною ε_0 та високочастотною ε_∞ діелектричними сталими. Показано порівнянням з табличними даними добру точність зазначеного виразу.

Ключові слова: іонний кристал; самоузгоджене електромагнітне поле; довгохвильові коливання; фонон-поляритони, поздовжні оптичні фонони; іонна плазмова частота.

1. Вступ

Загальна теорія фононів вимагає розрахунку міжатомних силових сталих для знаходження сили, що діє на атом після малого відхилення від положення рівноваги [1, 2], що дозволяє побудувати динамічну матрицю і отримати фононні частоти, знаходячи корені вікового визначника.

Важливість урахування електромагнітної взаємодії при розгляді довгохвильових, в порівнянні зі сталою ґратки, оптичних коливань в твердих тілах показана у [3, 4]. У недавній статті [5] запропоновано розгляд високочастотних оптичних коливань в іонних кристалах з двома атомами в елементарній комірці, як плазмових коливань точкових зарядів. Подальший розгляд ставить на меті поширення результатів [5] на низькочастотну границю фонон-поляритонів. Таким чином, ми отримаємо значення поперечної частоти фононів через високочастотну і статичну діелектричні константи зі стандартного в теорії Хуана Куня співвідношення для статичної границі діелектричної індукції. Проте, ми не вводимо ніяких ефективних зарядів у протилежність широко відомій моделі жорстких іонів [6].

2. Система рівнянь для електромагнітного поля та іонів

Сили пружності пропорційні градієнтам зміщень, чим у довгохвильовому наближенні нехтується. Тепловий рух іонів та загасання враховувати не будемо. Будемо вивчати малі коливання в немагнітних середовищах, тоді можна відразу опустити нелінійну магнітну частину сили Лоренца. Запишемо короткодійні сили пружності в гармонічному наближенні, згідно з теорією Хуана Куня, у лінеаризованих рівняннях руху для іонів у цій моделі:

$$\partial \mathbf{v}_+/\partial t = -(\omega_0^2(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-)M - Ze\mathbf{E})/M_+, \qquad (1)$$

$$\partial \mathbf{v}_-/\partial t = -(\omega_0^2(\mathbf{u}_- - \mathbf{u}_+)M + Ze\mathbf{E})/M_-, \qquad (2)$$

де запроваджено приведену масу елементарної комірки кристала $M = \frac{M_+M_-}{M_++M_-}$. Знак $\pm$ відповідає заряду, $\mathbf{u}_\pm$ – зсув іона з положення рівноваги, $\mathbf{v}_\pm$ – відповідна швидкість, $M_\pm$ – маса позитивно і негативно заряджених іонів, ω_0 – резонансна частота [7, (27.47)] (зазвичай це зовнішній параметр для такої макроскопічної теорії), Z – різниця числа протонів та електронів в іоні, e – елементарний заряд. Повна похідна за часом збігається з частковою після лінеаризації.

Самоузгоджене середнє електромагнітне поле повинно задовольняти рівняння Максвелла в діелектрику:

$$\partial \mathbf{D}_\infty / \partial t = c \nabla \times \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{j}, \tag{3}$$

$$\partial \mathbf{B} / \partial t = -c \nabla \times \mathbf{E}. \tag{4}$$

У викладеному підході густина струму іонів певного знака виражається через відповідну швидкість таким чином:

$$\mathbf{j}_\pm = \pm Zen_0 \mathbf{v}_\pm, \tag{5}$$

де n_0 – рівноважна густина іонів певного знака. У (3) запроваджено діелектричну індукцію для ізотропного випадку, що у наближенні малих коливань лінійно пов'язана з напруженістю електричного поля $\mathbf{E}$ [8, 9]. У рівнянні (3) природно використовувати високочастотну діелектричну проникність ε_∞, яка описує електронну поляризацію іонів, бо ми врахували рух іонів через електричний струм (5). Тоді високочастотна діелектрична індукція становить $\mathbf{D}_\infty = \varepsilon_\infty \mathbf{E}$. Але ми можемо запровадити іонну густину поляризації переписавши лінеаризований струм (5):

$$P_i = Zen_0 \mathbf{u}, \tag{6}$$

де $\mathbf{u} = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ – відносний зсув підґраток. Це дозволяє визначити діелектричну індукцію таким чином:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_\infty \mathbf{E} + 4\pi Zen_0 \mathbf{u}. \tag{7}$$

Як легко бачити, ми можемо отримати з рівнянь (1) та (2):

$$\partial^2 \mathbf{u} / \partial t^2 = -\omega_0^2 \mathbf{u} + Ze\mathbf{E}/M. \tag{8}$$

Щоб знайти резонансну частоту розглянемо статичний випадок, коли похідні за часом стають рівними нулю. Для електростатичної ситуації ми маємо вираз для діелектричної індукції (7) через діелектричну сталу:

$$\mathbf{D}_0 = \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_\infty \mathbf{E} + 4\pi Zen_0 \mathbf{u}. \tag{9}$$

Ми нехтуємо похідною у (8):

$$0 = -\omega_0^2 \mathbf{u} + Ze\mathbf{E}/M. \tag{10}$$

Розв'язані разом рівняння (9) і (10) дають вираз для невідомої частоти

$$\varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_\infty \mathbf{E} + 4\pi Zen_0 Ze\mathbf{E}/(M\omega_0^2) \tag{11}$$

чи

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi Z^2 e^2 n_0}{M(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}}. \tag{12}$$

Взагалі, рівняння (3) для довільної частоти буде мати вигляд

$$\partial \varepsilon_\infty \mathbf{E} / \partial t = c \nabla \times \mathbf{B} - 4\pi Zen_0 \left(\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}_-\right). \tag{13}$$

Ми отримали однорідну систему часових рівнянь (8), (4) і (13) для зв'язаних коливань іонної ґратки та самоузгодженого електромагнітного поля.

3. Оптичні коливання в іонному кристалі

Тепер ми можемо отримати рівняння для хвиль електричного поля з зазначеної вище системи рівнянь. Візьмемо похідну за часом від рівняння (13) і підставимо похідну $\partial \mathbf{B}/\partial t$ з (4):

$$\partial^2 \varepsilon_\infty \mathbf{E} / \partial t^2 = -c^2 \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - 4\pi Zen_0 \partial^2 \mathbf{u} / \partial t^2. \tag{14}$$

Зручно перейти до фур'є-компонентів в отриманих рівняннях за таким правилом:

$$\mathbf{E}\left(\mathbf{x}, t\right) = \int d^3 k d\omega \mathbf{E}\left(\mathbf{k}, \omega\right) e^{i\mathbf{kx} - i\omega t} / (2\pi)^4. \tag{15}$$

Тоді з (8) отримаємо

$$\mathbf{u} = \frac{Ze}{(\omega_0^2 - \omega^2)M} \mathbf{E}. \tag{16}$$

Розділимо поле на вихрову і потенційну частини $\mathbf{E} = \mathbf{E}^\perp + \mathbf{E}^\|$. Тоді ми отримаємо лінійні однорідні алгебраїчні рівняння

$$-\omega^2 \mathbf{E}^\perp = -\frac{c^2}{\varepsilon_\infty} k^2 \mathbf{E}^\perp - \frac{4\pi Z^2 e^2 n_0}{\varepsilon_\infty M} \mathbf{E}^\perp \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2}, \tag{17}$$

$$-\omega^2 \mathbf{E}^\| = -\frac{4\pi Z^2 e^2 n_0}{\varepsilon_\infty M} \mathbf{E}^\| \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2}. \tag{18}$$

З рівняння (17) отримуємо закон дисперсії фонон-поляритонів для високочастотного випадку $\omega \gg \omega_0$:

$$\omega^2 = c^2 k^2 / \varepsilon_\infty + \Omega_i^2, \tag{19}$$

де запроваджено позначення для іонної плазмової частоти

$$\Omega_i = \sqrt{4\pi Z^2 e^2 n_0 / (M\varepsilon_\infty)}. \tag{20}$$

Цей результат збігається з [5, (13)].

Поздовжні оптичні частоти деяких іонних кристалів

Кристал	ρ, г/см^3	ε_0	ε_∞	$\omega_L^{\rm tab}$, ТГц	ω_L, ТГц	$\omega_L/\omega_L^{\rm tab}$
LiH	0,78	12,9	3,6	210	213	1,02
LiF	2,64	8,9	1,9	120	119	0,99
LiCl	2,07	12,0	2,7	75	65,0	0,87
LiBr	3,46	13,2	3,2	61	52,0	0,85
NaF	2,79	5,1	1,7	78	76,9	0,99
NaCl	2,17	5,9	2,25	50	44,8	0,90
NaBr	3,21	6,4	2,6	39	34,5	0,88
KF	2,50	5,5	1,5	61	56,9	0,93
KCl	1,99	4,85	2,1	40	35,6	0,89
KI	3,12	5,1	2,7	26	22,8	0,88
RbI	3,55	5,5	2,6	19	15,8	0,83
MgO	3,58	9,8	2,95	14	13,7	0,98

Рівняння (17) дає відомий закон дисперсії поперечних хвиль довільної частоти:

$$\omega^4-\omega^2(\omega_0^2+c^2k^2/\varepsilon_\infty+4\pi Z^2e^2n_0/(M\varepsilon_\infty))+$$
$$+\,\omega_0^2c^2k^2/\varepsilon_\infty=0, \qquad (21)$$

що збігається з [2, (12.6)].

Біквадратне рівняння (21) має стандартні розв'язки для ω^2 [2, (12.7)]:

$$\omega^2=\frac{1}{2}\left(\omega_L^2+\frac{c^2}{\varepsilon_\infty}k^2\pm\right.$$
$$\left.\pm\sqrt{\left(\omega_L^2+\frac{c^2}{\varepsilon_\infty}k^2\right)^2-4\omega_0^2\frac{c^2}{\varepsilon_\infty}k^2}\right), \qquad (22)$$

де позначено

$$\omega_L^2=\omega_0^2+\Omega_i^2. \qquad (23)$$

Нижня гілка фонон-поляритонів у короткохвильовій границі має частоту ω_0, що відповідає частоті поперечних оптичних фононів.

З (18), опускаючи тривіальне $\omega=0$, маємо частоту поздовжніх коливань

$$\omega^2=\omega_L^2, \qquad (24)$$

яка відповідає поздовжнім оптичним фононам. Використовуючи (12) та (20), можемо переписати (23) таким чином

$$\omega_L^2=\frac{4\pi Z^2e^2n_0}{M}\frac{\varepsilon_0}{(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\varepsilon_\infty}, \qquad (25)$$

звідки легко бачити відому формулу Ліддана–Сакса–Теллера [10]:

$$\omega_L^2=\omega_0^2\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}. \qquad (26)$$

Також (25) дозволяє записати

$$\omega_L^2=\Omega_i^2\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}, \qquad (27)$$

тобто частота поздовжніх фононів завжди більше частоти відповідних плазмових коливань та прямує до неї за умови $\varepsilon_0\gg\varepsilon_\infty$.

Зручно у виразі (25) перейти від густини іонів одного знака до масової густини кристала ρ: $\frac{n_0}{M}=\frac{\rho}{M_+M_-}$, щоб порівняти отриману поздовжню частоту фононів з табличними значеннями $\omega_L^{\rm tab}$. Тоді ми можемо записати

$$\omega_L=1{,}70156Z\sqrt{\frac{\rho\,\varepsilon_0}{M_+M_-(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)\varepsilon_\infty}}10^{-9}\ \text{с}^{-1}. \qquad (28)$$

Для порівняння, ми використовуємо дані табл. 5.1 з [11] для частоти поздовжніх коливань $\omega_L^{\rm tab}$. Значення густини ρ іонних кристалів узяті з [12].

4. Висновки

Таким чином, відомі закони дисперсії для фонон-поляритонів і поздовжніх оптичних фононів отримані в макроскопічній моделі іонного кристала без запровадження ефективного заряду. Поперечна частота оптичних фононів у двоатомному іонному кристалі знайдена з умови електростатичної рівноваги. Як показано у таблиці, є хороший збіг отриманих за формулою (25) значень частот поздовжніх оптичних фононів з відомими значеннями [11]. Звичайно, макроскопічна модель точкових зарядів дає кращі результати для іонів з меншими радіусами. Наведений розгляд узагальнив роботу [5], де іони вважалися вільними точковими зарядами.

1. Yi Wang, Shunli Shang, Zi-Kui Liu, and Long-Qing Chen, Phys. Rev. B **85**, 224303 (2012).
2. А.С. Давыдов, *Теория твёрдого тела* (Наука, Москва, 1986).
3. Kun Huang, Proc. Roy. Soc. A **208**, 352 (1951).
4. M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices* (Clarendon, Oxford, 1958).
5. А.А. Ступка, УФЖ **58**, 865 (2013).

6. K.V. Namjoshi, S.S. Mitra, J.F. Vetelino, Solid State Communications, **9**, 185 (1971).
7. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твёрдого тела* (Мир, Москва, 1979), т. 2.
8. *Электродинамика плазмы*, под ред. А.И. Ахиезера (Наука, Москва, 1974).
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред* (Наука, Москва, 1982).
10. R.A. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller, Phys. Rev. **59**, 673 (1941).
11. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Наука, Москва, 1978).
12. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин *Краткий химический справочник* (Химия, Ленинград, 1978).

Одержано 16.02.14

А.А. Ступка

ЧАСТОТЫ ДЛИННОВОЛНОВЫХ ФОНОН-ПОЛЯРИТОНОВ И ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В ДВУХАТОМНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Р е з ю м е

Рассмотрены длинноволновые фонон-поляритоны и продольные оптические фононы в ионных кристаллах с двумя атомами в элементарной ячейке. Использована модель точечных зарядов с самосогласованным электромагнитным полем в диэлектрической среде. Получены стандартные законы дисперсии для обеих ветвей фонон-поляритонов как поперечных волн. Частоту продольных оптических фононов выражено через ионную плазменную частоту в диэлектрике с множителем $\sqrt{\varepsilon_0/(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)}$ со статической ε_0 и высокочастотной ε_∞ диэлектрическими постоянными. Показана сравнением с табличными данными хорошая точность указанного выражения.

A.A. Stupka

FREQUENCIES OF LONG-WAVE PHONON-POLARITONS AND OPTICAL PHONONS IN DIATOMIC IONIC CRYSTALS

S u m m a r y

Long-wave phonon-polaritons and longitudinal optical phonons in ionic crystals with two atoms per unit cell have been considered. The model of the point charge and the self-consistent electromagnetic field in the dielectric medium is used. The standard dispersion laws for both branches of phonon-polaritons regarded as transversal waves are obtained. The frequency of longitudinal optical phonons is expressed in terms of the ion plasma frequency in an insulator multiplied by the factor $\sqrt{\varepsilon_0/(\varepsilon_0-\varepsilon_\infty)}$, where ε_0 is the static dielectric constant, and ε_∞ is the high-frequency one. A good agreement between the found expression and tabulated data is found.