

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПСЕВДОСПИНОВ И СПЕКТР ПЛОТНОСТИ ЛИБРАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛЕ NH_4Cl

М.В. Белоусов, В.Д. Петриков

По спектрам комбинационного рассеяния (КР) двухфононных переходов определена ширина зоны (T_6) однофононных либрационных состояний. В модели мультиполь-мультипольного взаимодействия из T_6 впервые вычислен статический октупольный момент иона аммония, что позволило оценить энергию взаимодействия псевдоспинов и температуру фазового перехода.

Кристаллы галогенидов аммония являются классическим объектом исследования изинговских фазовых переходов (ФП). В этих кристаллах ион аммония может принимать две ориентации, которые принято описывать псевдоспином. Согласно теоретическим представлениям [1 - 3] взаимодействие псевдоспинов определяется статическим октупольным моментом иона аммония I_3 . Однако расчет колебательного спектра ND_4Cl , проведенный в [4] по данным рассеяния нейтронов [5], показал, что заряды на атомах дейтерия, а значит и величина I_3 , близки к нулю. Это следует из того, что в [5] не удалось обнаружить дисперсию либрационного колебания $\omega_6(\mathbf{k})$. Этот результат противоречит имеющимся представлениям о ФП в галогенидах аммония и, как отмечено в [4], требует уточнения.

В данной работе исследованы спектры КР двухфононных переходов $\omega_6 + \omega_6$, что позволило получить точные данные о ширине зоны $\omega_6(\mathbf{k})$ и впервые найти статический октупольный момент иона аммония.

Экспериментально исследовались спектры КР δ -фазы кристалла NH_4Cl при $T = 80$ К. Спектры возбуждались аргоновым лазером ($\lambda_0 = 514,5$ нм, мощность 1 Вт) и регистрировались спектрометром Spex-Ramalog 6 в режиме накопления с помощью мини-ЭВМ "Scamp". Вклад спектров паразитной поляризации вычитался.

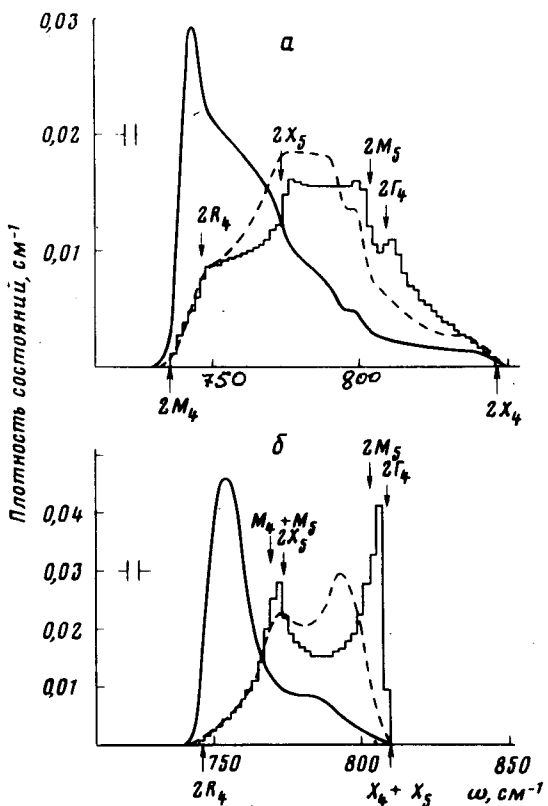
Вид полученных спектров $\omega_6 + \omega_6$ E (рис. а) и F_2 (рис. б) симметрии свидетельствует о двухчастичном характере этих переходов. Следовательно в данном случае ангармонический сдвиг мал ($\approx -14 \text{ см}^{-1}$ для E и F_2 переходов по косвенной оценке [2]) по сравнению с шириной двухчастичного спектра (110 см^{-1} для E и 75 см^{-1} для F_2 переходов) и не приводит к образованию связанного (одночастичного) состояния. Сразу отметим, что малое ангармоническое взаимодействие колебаний (АВК) не сдвигает границ двухфононного спектра, но существенно влияет на его форму [6 - 8].

Согласно правилам отбора [9] для симметричных точек зоны Бриллюэна в спектре E симметрии разрешены только обертоновые переходы $\omega_{6i}(\mathbf{k}) + \omega_{6i}(-\mathbf{k})$, где $i = 1, 2, 3$ - номер ветви. Поэтому можно ожидать, что спектр плотности невозмущенных АВК $\omega_6 + \omega_6(E)$ состояний совпадает со спектром плотности однофононных ω_6 состояний, растянутым вдвое по шкале частот. В приближении мультиполь-мультиполь-

ного взаимодействия дисперсия $\omega_6(\mathbf{k})$ определяется производной статического октупольного момента I_3 по углу поворота ϕ . Следовательно, найдя из спектра $\omega_6 + \omega_6(E)$ переходов ширину спектра однофононных состояний T_6 , можно найти $\partial I_3 / \partial \phi$ и вычислить величину I_3 . Выражения, необходимые для расчета $\omega_6(\mathbf{k})$, были взяты из [10]. В результате расчета было получено следующее соотношение между T_6 (см^{-1}) и I_3 ($\text{к} \cdot \text{м}^3$):

$$T_6 = 5,05 \cdot 10^{52} \frac{I_3^2}{\omega_6 M a^7}$$

здесь ω_6 — средняя частота (см^{-1}), a — постоянная решетки (нм), M — момент инерции иона ($\text{кг} \cdot \text{м}^2$). Полученное соотношение справедливо как для δ -, так и для γ -фазы кристаллов галогенидов аммония. При расчете не учитывалась поляризуемость ионов, приводящая к непрямому взаимодействию, так как на частоте ω_6 она мала. Кроме того, не прямое взаимодействие ω_6 через дипольноактивные колебания разрешено только для фононов M_5 и X_5 симметрии и не влияет на частоты границ зоны, которым соответствуют фононы M_4 и X_4 симметрии (см. рис. а).



Спектры плотности $\omega_6(\mathbf{k}) + \omega_6(-\mathbf{k})$ состояний: а — E -симметрии, б — F_2 -симметрии, в кристалле NH_4Cl . Сплошные кривые — экспериментальные спектры КР, штриховые — спектры, полученные из экспериментальных после учета АВК, гистограммы вычислены по $8 \cdot 10^6$ точкам из дисперсии $\omega_6(\mathbf{k})$. Стрелки указывают расчетные частоты переходов в симметричных точках зоны Бриллюэна. Все спектры нормированы по площади на единицу. Расчетный спектр E -симметрии (а) совпадает со спектром плотности однофононных состояний, растянутым вдвое по шкале частот

Граничные частоты и величина T_6 , использованные для расчета, взяты из $\omega_6 + \omega_6(E)$ спектра (рис. а). Полученное при этом хорошее согласие расчетных и экспериментальных граничных частот $\omega_6 + \omega_6(F_2)$

спектра (рис. б) подтверждает корректность использованной модели. Из дисперсии $\omega_6(\mathbf{k})$ были вычислены гистограммы плотности двухфононных состояний E -симметрии ($\omega_{6i}(\mathbf{k}) + \omega_{6i}(-\mathbf{k})$) и F_2 -симметрии ($\omega_{6i}(\mathbf{k}) + \omega_{6j}(-\mathbf{k})$), где $i \neq j$) что позволило провести дополнительную проверку модели и оценить константы АВК. Для этого из экспериментальных спектров КР были восстановлены плотности $\omega_6 + \omega_6(E)$ и $\omega_6 + \omega_6(F_2)$ состояний, невозмущенных АВК. Расчет был проведен в модели точечного взаимодействия квазичастиц [6-8]. Кривые, полученные с константами АВК $\Delta_{66}^E = -17 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta_{66}^{F_2} = -20 \text{ см}^{-1}$ приведены на рисунке штриховыми линиями и, как видно, удовлетворительно совпадают с расчетными гистограммами (расхождение в области $2M_5$ переходов возможно обусловлено влиянием непрямого взаимодействия).

Найденная нами величина октупольного момента иона аммония равна $I_3 = 1,6 \cdot 10^{-49} \text{ к} \cdot \text{м}^3$, что соответствует эффективным зарядам на водородах равным 0,29 элементарного заряда. Простейшая оценка энергии взаимодействия псевдоспинов в жесткой (не поляризующейся) решетке дает $J = 6 \frac{I_3^2}{a^7} = 55 \text{ см}^{-1}$. Отсюда температура ФП, вычисленная для простой кубической изинговской решетки в соответствии с [11] равна $T_c = \frac{J}{0,22 \cdot k_B} = 360 \text{ К}$. Учитывая приближенный характер проведенной оценки T_c , ее согласие с истинной $T_c = 243 \text{ К}$ следует признать удовлетворительным.

Институт физики
Ленинградского государственного университета
им. А.А.Жданова

Поступила в редакцию
23 июня 1981 г.

Литература

- [1] Yamada Y., Mori M., Noda Y. J. Phys. Soc. Jap., 1972, 32, 1565.
- [2] Huller A., Kane J.W., J. Chem. Phys., 1974, 61, 3599.
- [3] Vaks V.G., Schneider V.E. Phys. Stat. Sol (a), 1976, 35, 61.
- [4] Cowley E. Phys. Rev., 1971, B3, 2743.
- [5] Teh H.C., Brockhouse B.N. Phys. Rev., 1971, B3, 2733.
- [6] Рашба Э.И. ЖЭТФ, 1966, 50, 1064.
- [7] Агранович В.М. ФТТ, 1970, 12, 562.
- [8] Белоусов М.В., Погарев Д.Е., Шултин А.А. ФТТ, 1976, 18, 521.
- [9] Шувалов А.Л., Горелик В.С. Препринт ФИАН, 1979, №3.
- [10] Neto N., Rigini R. et. al. Chem. Phys., 1978, 29, 167.
- [11] Fisher M.E. Rep. Prog. Phys., 1967, 30, 615.