

# Дисперсионные соотношения для кубических кристаллов с нецентральной взаимодействием. Криокристаллы

Е.В. Манжелей

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: emanzhelii@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2002 г., после переработки 11 декабря 2002 г.

Исследовано влияние нецентрального взаимодействия молекул с первыми и вторыми соседями в кристаллах кубической симметрии на дисперсионные соотношения. Для некоторых направлений простого и объемноцентрированного кубических кристаллов при учете взаимодействия ближайших соседей частота колебаний зависит только от величины их нецентрального взаимодействия. Относительно малое нецентральное взаимодействие существенно влияет на динамические характеристики гранецентрированного кубического кристалла. Сделаны количественные оценки для криокристаллов с объемно- и гранецентрированной решетками.

Досліджено вплив нецентральної взаємодії молекул з першими та другими сусідами в кристаллах кубічної симетрії на дисперсні співвідношення. Для деяких напрямків простого та об'ємноцентрованого кубічних кристалів при урахуванні взаємодії найближчих сусідів частота коливань залежить тільки від величини нецентральної взаємодії. Відносно мала нецентральна взаємодія суттєво впливає на динамічні характеристики гранецентрованого кубічного кристалу. Зроблено кількісні оцінки для криокристалів з об'ємно- і гранецентрованою ґратками.

PACS: 63.20.-e, 63.20.Dj

## Введение

Учет взаимодействия со второй координационной сферой позволяет с достаточной степенью точности оценить многие свойства веществ с короткодействующим взаимодействием между их частицами. К таким веществам относится большинство простых молекулярных кристаллов. Многие из этих кристаллов имеют кубическую симметрию, это, в частности, характерно для различных фаз криокристаллов.

Дисперсионные соотношения для кристаллов кубической симметрии с учетом центрального взаимодействия частиц с первыми и вторыми соседями в кристаллической решетке установлены в [1,2]. Было показано, что учет центрального взаимодействия со вторыми соседями определяет ряд принципиальных особенностей дисперсионных соотношений в простой (ПК) и объемноцентрированной (ОЦК)

кубических решетках. Так, для ряда направлений частота поперечных колебаний зависит только от величины взаимодействия со вторыми соседями. Кроме того, в ПК и ОЦК решетках для некоторых направлений учет взаимодействия только с ближайшими соседями приводит к совпадению продольных и поперечных колебательных ветвей, что никогда не наблюдалось в эксперименте. Учет взаимодействия со вторыми соседями устраняет такое совпадение. Для многих, даже простейших, молекулярных кристаллов весьма существенно влияние нецентрального взаимодействия на поведение многих решеточных характеристик [3].

Цель настоящей работы — изучение влияния нецентрального взаимодействия частиц с первыми и вторыми соседями в решетке на динамические свойства кристаллов кубической симметрии.

### Простая кубическая решетка

Рассмотрим простую кубическую решетку. Известно, что ПК решетка элементарных ячеек характерна для многих веществ. Среди них — TlBr, TlI, NH<sub>4</sub>Cl, CuPd и одна из фаз C<sub>60</sub>. Матрицы силовых постоянных взаимодействия с первыми и вторыми соседями ПК решетки [4] имеют вид

$$\Phi_{ik}(a(1,0,0)) = - \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\Phi_{ik}(a(1,1,0)) = - \begin{pmatrix} \beta' & \gamma' & 0 \\ \gamma' & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha' \end{pmatrix}.$$

Здесь  $a$  — постоянная решетки,  $a(1,0,0)$  — радиус-вектор одного из ближайших соседей,  $a(1,1,0)$  — радиус-вектор одного из вторых соседей. Остальные силовые матрицы получаются из указанных выше преобразованием группы  $O_h$  [4]. В случае центрального взаимодействия  $\beta = 0, \beta' = \gamma', \alpha' = 0$  [4].

В настоящей работе нецентральным считаем взаимодействие, силовые константы которого отличаются от силовых констант при центральном взаимодействии. Для примера приведем выражения для силовых констант ПК решетки, если взаимодействие между атомами описывается парным изотропным потенциалом  $f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ . Тогда

$$\Phi_{ik} = -f''(l) \frac{x_i x_k}{l^2} + f'(l) \frac{x_i x_k}{l^3} - \frac{f'(l)}{l} \delta_{ik}, \quad (2)$$

где  $x_i, x_k$  — компоненты радиуса-вектора атома в равновесии,  $l$  — расстояние между соседями. В случае центрального взаимодействия  $f'(l) = 0$ .

Для иллюстрации влияния нецентрального взаимодействия на динамические свойства ПК решетки приведем и проанализируем дисперсионные соотношения для высокосимметричных направлений ПК кристалла.

1. Вдоль направления  $\mathbf{k} = k(1,0,0)$  дисперсионные соотношения описываются выражениями

$$m\omega_l^2 = 2\alpha(1 - \cos ak) + 8\beta'(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_t^2 = 2\beta(1 - \cos ak) + 4\alpha'(1 - \cos ak) + 4\beta'(1 - \cos ak). \quad (3)$$

Здесь  $\omega$  — циклическая частота колебаний,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $m$  — масса атома. Индекс  $l$  соответствует продольным колебаниям, а  $t$  — поперечным. Из приведенных выражений видно, что в случае взаимодействия только с первыми соседями учет нецентрального взаимодействия между атомами обязателен, в противном случае  $\omega_t \equiv 0$  и решетка

неустойчива. Очевидно, что в случае слабого нецентрального взаимодействия с первыми соседями устойчивость ПК решетки обеспечивает взаимодействие с более далекими соседями.

2. В направлении  $\mathbf{k} = k(1,1,0)$  закон дисперсии имеет вид

$$m\omega_l^2 = 2\alpha(1 - \cos ak) + 2\beta(1 - \cos ak) + 2\beta'(3 - 2\cos ak - \cos 2ak) + 4\alpha'(1 - \cos ak) + 4\gamma'(1 - \cos 2ak), \quad (4)$$

$$m\omega_{t_1}^2 = (2\alpha + 2\beta)(1 - \cos ak) + 2\beta'(3 - 2\cos ak - \cos 2ak) + 4\alpha'(1 - \cos ak) - 2\gamma'(1 - \cos 2ak),$$

$$m\omega_{t_2}^2 = 4\beta(1 - \cos ak) + 8\beta'(1 - \cos ak).$$

Аналогично направлению  $\mathbf{k} = k(1,0,0)$  одна из частот поперечных колебаний не зависит от величины центрального взаимодействия с первыми соседями. Следует отметить, что отличие продольной и поперечных ветвей колебаний возникает лишь при учете взаимодействия с соседями более далекими, чем первые.

3. Для направления  $\mathbf{k} = k(1,1,1)$  дисперсионные кривые описываются выражениями

$$m\omega_l^2 = (2\alpha + 4\beta)(1 - \cos ak) + (4\beta' + 4\gamma') \times (1 - \cos 2ak) + 2\alpha'(1 - \cos 2ak), \quad (5)$$

$$m\omega_t^2 = (2\alpha + 4\beta)(1 - \cos ak) + (2\gamma' - 2\alpha')(1 - \cos 2ak).$$

Видно, что для того, чтобы все три ветви не совпадали, необходимо учесть взаимодействие со вторыми соседями. Вторых же соседей в ПК решетке вдвое больше, чем первых, и расстояние до вторых соседей больше расстояния до первых в  $\sqrt{2}$  раз.

Экспериментальное исследование дисперсионных соотношений достаточно сложное. Однако за последние годы появляются новые экспериментальные данные об упругих модулях кубических кристаллов (см., например, [5,6]), которые позволяют получить информацию и о нецентральном взаимодействии между атомами или молекулами.

Приведем выражения для упругих модулей через силовые константы:

$$c_{11} = \frac{\alpha}{a} + \frac{4\beta'}{a}, \quad c_{12} = \frac{4\gamma'}{a} - \frac{\beta}{a} - \frac{2\beta'}{a} - \frac{2\alpha'}{a},$$

$$c_{44} = \frac{\beta}{a} + \frac{2\beta'}{a} + \frac{2\alpha'}{a}. \quad (6)$$

Считая заведомо малое нецентральное взаимодействие со вторыми соседями равным нулю ( $\beta = 0, \beta' = \gamma'$ ), из системы уравнений (6) по экспериментальным данным об упругих модулях можно определить величины трех силовых констант  $\alpha, \beta, \beta'$ .

Таким образом, нецентральное взаимодействие ближайших соседей определяет устойчивость ПК кристаллической решетки. Для некоторых кристаллографических направлений именно этот вид взаимодействия обуславливает отличие от нуля дисперсионной кривой, соответствующей одной из поперечных акустических мод. Если нецентральное взаимодействие ближайших соседей мало, то для обеспечения устойчивости ПК решетки необходимо учитывать взаимодействие с более далекими соседями. Кроме того, учет взаимодействия со вторыми соседями устраняет совпадение продольной ветви колебаний с поперечными.

### Объемноцентрированная кубическая решетка

Объемноцентрированная кубическая решетка характерна для большого числа кристаллов, например,  ${}^3\text{He}$ ,  ${}^4\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cr}$ . Матрицы силовых постоянных взаимодействия с первыми и вторыми соседями для ОЦК решетки имеют вид [4]

$$\Phi_{ik}\left(\frac{a}{2}(1,1,1)\right) = - \begin{pmatrix} \alpha'' & \gamma'' & \gamma'' \\ \gamma'' & \alpha'' & \gamma'' \\ \gamma'' & \gamma'' & \alpha'' \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\Phi_{ik}(a(1,0,0)) = - \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}.$$

Аналогично (1),  $\frac{a}{2}(1,1,1)$  — радиус-вектор одного из ближайших соседей,  $a(1,0,0)$  — радиус-вектор одного из вторых соседей. Остальные силовые матрицы получаются из указанных выше преобразованием группы  $O_h$  [4], и в случае центрального взаимодействия  $\beta = 0$ ,  $\alpha'' = \gamma''$  [4].

Проанализируем влияние нецентрального взаимодействия на дисперсионные соотношения и упругие модули ОЦК решетки.

1. Для направления  $\mathbf{k} = k(1,0,0)$  дисперсионные соотношения имеют вид

$$m\omega_l^2 = 8\alpha''\left(1 - \cos\frac{ak}{2}\right) + 2\alpha(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_t^2 = 8\alpha''(1 - \cos\frac{ak}{2}) + 2\beta(1 - \cos ak). \quad (8)$$

Видно, что нецентральное взаимодействие с первыми соседями влияет только на форму дисперсионных кривых. Различие же между частотами продольных и поперечных колебаний зависит от разности между силовыми константами центрального и нецентрального взаимодействия со вторыми соседями.

2. Вдоль направления  $\mathbf{k} = k(1,1,0)$  дисперсионные кривые описываются выражениями

$$m\omega_l^2 = 4\alpha''(1 - \cos ak) + 4\gamma''(1 - \cos ak) + 2\alpha(1 - \cos ak) + 2\beta(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_{t_1}^2 = (4\alpha'' - 4\gamma'')(1 - \cos ak) + 2\alpha(1 - \cos ak) + 2\beta(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_{t_2}^2 = 4\alpha''(1 - \cos ak) + 4\beta(1 - \cos ak). \quad (9)$$

Видно, что  $\omega_{t_1}$  зависит от взаимодействия с первыми соседями только в том случае, когда это взаимодействие нецентральное, и в случае слабого нецентрального взаимодействия с первыми соседями устойчивость решетки определяется взаимодействием с более далекими соседями.

3. Для направления  $\mathbf{k} = k(1,1,1)$  нецентральное взаимодействие с первыми соседями и взаимодействие с более далекими соседями влияют только на форму дисперсионных кривых. Дисперсионные соотношения для этого направления имеют вид

$$m\omega_l^2 = 8\alpha''\left(1 - \cos^3\frac{ak}{2}\right) + 16\gamma''\cos\frac{ak}{2}\sin^2\frac{ak}{2} + 2\alpha(1 - \cos ak) + 4\beta(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_t^2 = 8\alpha''\left(1 - \cos^3\frac{ak}{2}\right) - 8\gamma''\cos\frac{ak}{2}\sin^2\frac{ak}{2} + 2\alpha(1 - \cos ak) + 4\beta(1 - \cos ak). \quad (10)$$

Выражения, связывающие упругие модули с силовыми константами, имеют вид

$$c_{11} = \frac{2\alpha''}{a} + \frac{2\alpha}{a}, \quad c_{12} = \frac{4\gamma''}{a} - \frac{2\alpha''}{a} - \frac{2\beta}{a},$$

$$c_{44} = \frac{2\alpha''}{a} + \frac{2\beta}{a}. \quad (11)$$

В качестве примера влияния нецентрального взаимодействия на дисперсионные соотношения ОЦК кристаллов приведем дисперсионные кривые, силовые константы для которых получены из упругих модулей шестифтористой серы при температурах 100 и 221 К [7] без учета ориентационно-трансляционного взаимодействия (рис. 1). Упругие модули шестифтористой серы при температуре 100 К получены линейной экстраполяцией. Для сравнения на рис. 1 приведены кривые, соответствующие парному изотропному потенциалу межатомного взаимодействия, для которых  $\beta'' = \gamma'' = c_B$ . Для случая парного изотропного потенциала

$$\frac{1}{3}f''\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = c_B, \quad \frac{4f'\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)}{3\sqrt{3}a} = n_B. \quad (12)$$

Видно, что количественное влияние нецентрального взаимодействия на дисперсионные кривые может быть весьма существенным.

Следовательно, влияние нецентрального взаимодействия с ближайшими соседями и взаимодействия со вторыми соседями на динамические свойства ОЦК решетки аналогично влиянию этих взаимодействий на динамические свойства ПК решетки.

### Гранецентрированная кубическая решетка

Гранецентрированную кубическую решетку имеют отвердевшие инертные газы, одна из фаз  $N_2$ ,  $CO$ ,

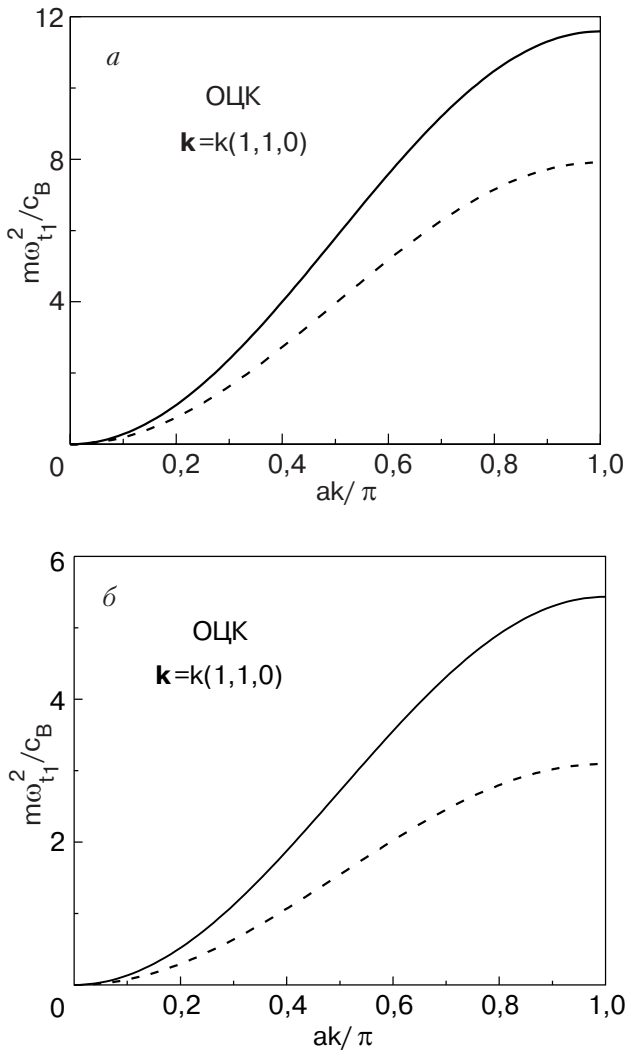


Рис. 1. Поперечные ветви колебаний  $m\omega_{t1}^2/c_B$  ОЦК решетки для направления  $\mathbf{k} = k(1,1,0)$ . Пунктирными линиями обозначены дисперсионные кривые, для которых константы  $c_B = 7,1 \cdot 10^2$  дин/см,  $n_B = 1,6 \cdot 10^2$  дин/см и  $\alpha = 2,1 \cdot 10^3$  дин/см (а) и  $c_B = 4,6 \cdot 10^2$  дин/см,  $n_B = 6 \cdot 10^1$  дин/см и  $\alpha = 6,27 \cdot 10^2$  дин/см (б). Сплошные линии — дисперсионные кривые  $m\omega_{t1}^2/c_B$ , для которых  $c_B = 7,1 \cdot 10^2$  дин/см,  $n_B = 0$  и  $\alpha = 2,1 \cdot 10^3$  дин/см (а) и  $c_B = 4,6 \cdot 10^2$  дин/см,  $n_B = 0$  и  $\alpha = 6,27 \cdot 10^2$  дин/см (случай центрального взаимодействия) (б). Силовые константы получены из упругих модулей  $SF_6$  [7] при  $T = 100$  (а) и  $221$  (б) К.

$CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $C_{60}$ , а также  $Ag$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ . Если в случаях ПК и ОЦК решеток учет нецентрального взаимодействия с ближайшими соседями приводит к качественным изменениям теоретических дисперсионных кривых, то для ГЦК решеток такой учет приводит лишь к количественным изменениям в дисперсионных соотношениях. Последние, впрочем, могут быть весьма существенными. О величине нецентрального взаимодействия свидетельствуют, в частности, экспериментальные данные об отклонении от соотношения Коши  $\delta = (-c_{12} + c_{44})/c_{12}$  (см. табл. 1).

Таблица 1

Отклонения от соотношения Коши для кристаллов

Вещество	T, К	$\delta$
Ar	10	-0,06 [10,14]
	82	-0,18 [10,14]
	82,3	-0,28 [10,15]
Kr	10	-0,06 [10,16]
	114	-0,23 [10,17]
	115	-0,27 [10,18]
Xe	10	-0,04 [10,19]
	111	-0,12 [10,19]
	159,6	-0,13 [10,19]
	156	-0,22 [10,20]
Ne	5	-0,11 [10,21]
	6	-0,03 [10,22]
	23,7	-0,14 [10,22]
	24,3	-0,18 [10,23]
$CD_4$	32,5	-0,26 [5,24]
	34,5	-0,38 [5,25]
	85,57	-0,39 [5,26]
	89,2	-0,33 [5,27]
$CO_2$	95	-0,18 [5,28]
CO	60,9	-0,26 [5,29]
$N_2$	15	-0,33 [6,30]
$CH_4$	30	-0,13 [6,31]
	85	-0,4 [6,31]
$C_{60}$	300	-0,25 [32]
$SF_6$	187	-0,47 [7]
	221	-0,41 [7]
	100	-0,54*

\*Получено из [7] линейной экстраполяцией.

Матрицы силовых постоянных при учете центрального и нецентрального взаимодействия первых и вторых соседей в ГЦК решетке имеют вид [4]

$$\Phi_{ik}\left(\frac{a}{2}(1,1,0)\right) = -\begin{pmatrix} \beta' & \gamma' & 0 \\ \gamma' & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \alpha' \end{pmatrix},$$

$$\Phi_{ik}(a(1,0,0)) = -\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Для ГКЦ кристалла  $\frac{a}{2}(1,1,0)$  — радиус-вектор одного из ближайших соседей,  $a(1,0,0)$  — радиус-вектор одного из вторых соседей. Остальные силовые матрицы получаются из указанных выше преобразованием группы  $O_h$  [4]. Для центрального взаимодействия  $\beta' = \gamma'$ ,  $\alpha' = 0$ ,  $\beta = 0$ .

По аналогии с (12) введем обозначения:

$$\frac{1}{2}f''\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a\right) = c_F, \quad \frac{\sqrt{2}}{2}\frac{f'(\frac{\sqrt{2}}{2}a)}{a} = n_F. \quad (14)$$

Приведем дисперсионные соотношения для некоторых высокосимметричных направлений:

1) для направления  $\mathbf{k} = k(1,0,0)$

$$m\omega_l^2 = 16\beta' \sin^2 \frac{ak}{4} + 2\alpha(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_t^2 = 8\beta' \sin^2 \frac{ak}{4} + 2\beta(1 - \cos ak); \quad (15)$$

2) для направления  $\mathbf{k} = k(1,1,0)$

$$m\omega_l^2 = 8\beta' \sin^2 \frac{ak}{4} + 4\beta' \sin^2 \frac{ak}{2} + 8\alpha' \sin^2 \frac{ak}{2} +$$

$$+ 4\gamma' \sin^2 \frac{ak}{2} + 2\alpha(1 - \cos ak) + 2\beta(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_{t_1}^2 = 8\beta' \sin^2 \frac{ak}{4} + 4\beta' \sin^2 \frac{ak}{2} + 8\alpha' \sin^2 \frac{ak}{4} -$$

$$- 4\gamma' \sin^2 \frac{ak}{2} + 2\alpha(1 - \cos ak) + 2\beta(1 - \cos ak), \quad (16)$$

$$m\omega_{t_2}^2 = 16\beta' \sin^2 \frac{ak}{4} + 4\alpha' \sin^2 \frac{ak}{4} + 4\beta(1 - \cos ak);$$

3) вдоль направления  $\mathbf{k} = k(1,1,1)$  законы дисперсии описываются выражениями

$$m\omega_l^2 = 8\beta' \sin^2 \frac{ak}{2} + 8\gamma' \sin^2 \frac{ak}{2} +$$

$$+ 4\alpha' \sin^2 \frac{ak}{2} + 2\alpha(1 - \cos ak),$$

$$m\omega_t^2 = 8\beta' \sin^2 \frac{ak}{2} + 4\alpha' \sin^2 \frac{ak}{2} -$$

$$- 4\gamma' \sin^2 \frac{ak}{2} + 2\beta(1 - \cos ak). \quad (17)$$

Зависимости упругих модулей ГКЦ кристаллов от силовых констант взаимодействия с первыми и вторыми соседями имеют вид

$$c_{11} = \frac{4\beta'}{a} + \frac{4\alpha}{a}, \quad c_{12} = \frac{4\gamma'}{a} - \frac{2\beta'}{a} - \frac{2\alpha'}{a} - \frac{\beta}{a},$$

$$c_{44} = \frac{\beta}{a} + \frac{2\beta' + 2\alpha'}{a}. \quad (18)$$

Для иллюстрации влияния нецентрального взаимодействия на дисперсионные кривые ГКЦ кристалла при различных значениях отклонения от соотношения Коши приведем дисперсионные кривые для  $\delta_1 = -0,3$  и  $\delta_2 = -0,5$ , учитывая при этом взаимодействие только с первыми соседями (рис. 2). Для сравнения на рис. 2 приведены дисперсионные кривые без учета нецентрального взаимодействия ( $n_F = 0$ ). Отметим, что избранные значения  $\delta$  близки к полученным экспериментально для простых молекулярных кристаллов (см. табл. 1). На рис. 2 видно, что, несмотря на то что при избранных значениях  $\delta$  вклад нецентрального взаимодействия в величину силовых констант невелик ( $n_F/c_F \approx -0,046$ ,  $n_F/c_F \approx -0,11$  соответственно), существуют кристаллографические направления, для которых вклад нецентрального взаимодействия в частоту колебаний существен.

Использование парного изотропного потенциала, строго говоря, непригодного для количественного описания силовых констант, позволяет все-таки оценить вклад нецентрального взаимодействия в дисперсионные соотношения для избранных нами направлений. В качестве иллюстрации отметим, что в силу симметрии ГКЦ решетки изменение вклада нецентрального взаимодействия в любую из силовых констант даже вдвое слабо влияет на кривые, представленные на рис. 2.

Таким образом, в ГКЦ кристаллах учет нецентрального взаимодействия приводит только к количественным изменениям дисперсионных соотношений, однако эти изменения могут быть значительными.

### Влияние нецентрального взаимодействия на законы дисперсии в криоцисталлах

Полученные в настоящей работе результаты представляют интерес прежде всего для простейших молекулярных кристаллов (молекулярных криоцисталлов). Во-первых, большинство из этих веществ имеет фазы с решетками кубической симметрии [5,6]. Во-вторых, как правило, силы взаимодействия в криоцисталлах являются короткодействующими и зачастую даже учета ближайших соседей достаточно для оценки поведения их ре-



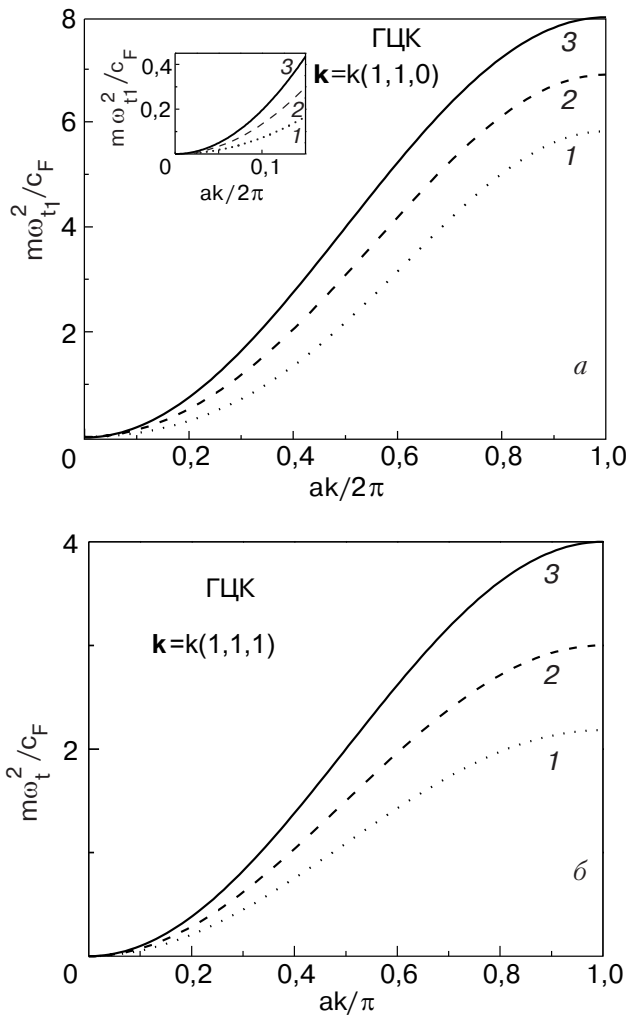


Рис. 2. Поперечные ветви колебаний  $m\omega_t^2/c_F$  ГЦК решетки для направления  $\mathbf{k} = k(1,1,0)$  (а) и  $m\omega_t^2/c_F$  для  $\mathbf{k} = k(1,1,1)$  (б). Приведены дисперсионные кривые, константы  $c_F$  и  $n_F$  для которых получены для  $\delta = -0,5$  (1);  $-0,3$  (2); 0 (случай центрального взаимодействия) (3).

шоточных свойств [8,9]. В-третьих, велика роль нецентрального взаимодействия в молекулярных кристаллах [3]. Представляет интерес расчет дисперсионных кривых и оценка влияния на них нецентрального взаимодействия при силовых постоянных, близких к реализующимся в кристаллах. Выше уже обсуждалась возможность расчета силовых постоянных из значений упругих констант. Сравнительно недавно [6] появились экспериментальные исследования скоростей звука и бриллюэновского рассеяния в монокристаллических образцах кристаллов, позволившие рассчитать упругие константы. В табл. 2 для ряда молекулярных кристаллов (ГЦК решетка) приведены численные значения силовых констант, полученных из уп-

ругих модулей в приближении взаимодействия с ближайшими соседями.

В табл. 3 приведены силовые константы шестифтористой серы  $SF_6$  (ОЦК кристалл). Они получены из упругих модулей без учета ориентационно-трансляционного взаимодействия. О роли нецентрального взаимодействия можно, в частности, судить по отклонению  $\delta(T)$  от соотношения Коши для упругих констант [3,4]. Напомним, что это соотношение, применимое к кубическим кристаллам, должно выполняться для гармонических кристаллов с центральным взаимодействием. Ангармонические эффекты существенны для квантовых кристаллов во всей температурной области их существования и для классических кристаллов при высоких температурах. В табл. 1 приведены значения  $\delta$  для классических атомарных кристаллов (Ag, Kr, Xe) при  $T = 10$  К, где зависимостью упругих констант от температуры можно пренебречь, и при высоких температурах. Даже для этих ГЦК кристаллов с центральным взаимодействием, для которых следует ожидать наилучшего выполнения соотношения Коши, величины  $\delta$  при высоких температурах довольно велики. Отличия  $\delta$  от нуля при 10 К близки к погрешности эксперимента. Данные в табл. 1 свидетельствуют о том, что для оценки вклада нецентрального взаимодействия молекул кристаллов в силовые постоянные следует использовать экспериментальные значения упругих констант, полученные при достаточно низких температурах. Следует, впрочем, помнить, что выбор этих температур существенно зависит от конкретного вещества. В частности, если для твердых  $CH_4$ ,  $CD_4$ ,  $CO$ ,  $N_2$  температура 50 К в указанном выше смысле уже является высокой, то в случае твердых  $CO_2$ ,  $N_2O$  ее можно считать низкой, а в случае фуллерита  $C_{60}$  даже при 300 К ангармонизмом трансляционных колебаний можно пренебречь.

При использовании в расчетах упругих констант, полученных из ультразвуковых исследований, следует помнить о перенормировке скоростей звука, определяемой взаимодействием между трансляционными и ориентационными ветвями спектра. Насколько нам известно, такая перенормировка теоретически была оценена по порядку величины лишь для простой кубической решетки с молекулами кубической симметрии [11,12]. Однако в ряде случаев анализ экспериментальных данных о скоростях звука в кристаллах позволяет сделать заключение о том, что указанная перенормировка невелика и в первом приближении ее можно не учитывать. В качестве примера отметим, что при  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе в твердом азоте скорость продольного звука уменьшается на 8%, а поперечного — на 3% [5,13]. В то же

Силловые константы для криокристаллов с ГЦК решеткой

Вещество	$T$	$\Theta_D$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$\beta'$	$\gamma'$	$\alpha'$	$\delta$
	К		ГПа			$10^2$ дин/см		10 дин/см	
CO <sub>2</sub>	95	152 [5]	13,6±0,6 [5,28]	6,2±1,0 [5,28]	5,1±0,3 [5,28]	19	26	-4,8	-0,18
CO	60,9	103 [5]	2,41±0,05 [5,29]	1,44±0,04 [5,29]	1,06±0,04 [5,29]	3,5	3,6	-4,2	-0,26
N <sub>2</sub>	15	81,3 [5]	2,9±0,05 [5,30]	2,0±0,01 [5,30]	1,35±0,05 [5,30]	4,0	4,7	-2,8	-0,33
C <sub>60</sub>	300	55 [34,35]	14,9±0,9 [32]	8,8±1,0 [32]	6,6±0,18 [32]	53	5,8	-1,8	-0,25
CD <sub>4</sub>	32,5	138 [5]	3,08±0,2 [5,24]	2,14±0,24 [5,24]	1,58±0,6 [5,24]	4,5	5,5	1,2	-0,26
	34,5		3,28±0,16 [5,25]	2,39±0,16 [5,25]	1,49±0,1 [5,25]	4,8 4,98±0,25*	5,7 5,89±0,28*	-4,0 8,3±0,29*	-0,38
CH <sub>4</sub>	32,5	141 [5]	2,92±0,06 [6,31]	1,89±0,05 [6,31]	1,62±0,05 [6,31]	4,3	5,2	4,5	-0,15
	34,5		2,89±0,06 [6,31]	1,88±0,05 [6,31]	1,59±0,05 [6,31]	4,3	5,1	4,2	-0,15
	30		2,96±0,06 [6,31]	1,9±0,05 [6,31]	1,65±0,05 [6,31]	4,4	5,2	4,8	-0,13

\* Значения силловых констант получены из экспериментально определенных дисперсионных кривых с использованием модели Борна – Кармана [24].  $\Theta_D$  – температура Дебая,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  – упругие модули.

время при этом переходе исчезает дальний ориентационный порядок, что должно существенно изменить взаимодействие между трансляционным и ориентационным движением молекул в кристалле. Это свидетельствует о слабой зависимости скорости звука в твердом азоте от указанного взаимодействия. Важно отметить следующее обстоятельство: в работе [24] с использованием модели Борна – Кармана по экспериментально полученным кривым дисперсии были рассчитаны силловые константы для твердого CD<sub>4</sub>. Приведенные в [24] значения  $\beta'$ ,  $\gamma'$  в пределах ошибки согласуются с полученными нами. Сравнительно большое расхождение наблюдается в значениях константы  $\alpha'$ . Однако эта константа опре-

деляется наименее точно. Сказанное выше позволяет считать, что выполненные в настоящей работе оценки дают реальное представление о влиянии нецентрального взаимодействия в криокристаллах на их дисперсионные кривые.

В заключение автор выражает благодарность Е.С. Сыркину и В.Г. Манжелию за постановку задачи и обсуждение результатов.

1. E.V. Manzhelii and E.S. Syrkin, *Physica* **B263–264**, 439 (1999).
2. E.V. Манжелий, Е.С. Сыркин *ФНТ* **25**, 1224 (1999).

Таблица 3

Силловые константы для криокристалла с ОЦК решеткой

Вещество	$T$	$\Theta_D$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$\alpha''$	$\gamma''$	$\alpha$	$\delta$
	К		ГПа			$10^2$ дин/см			
SF <sub>6</sub>	187	48,3 [35]	4,997 [7]	2,776 [7]	1,483 [7]	4,1	5,6	7,3	-0,47
	100		9,0*	4,48*	1,89*	5,5	8,8	21	-0,54

\*Получено из [7] линейной экстраполяцией.  $\Theta_D$  – температура Дебая,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  – упругие модули.

3. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman (eds.), AIP Press, Woodbury, New York (1996).
4. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, Гос. изд-во физ-мат. лит., Москва (1963).
5. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Handbook, Begell House, Inc., New York, Wallingford, UK (1999).
6. A.I. Prokhvatilov, *Plasticity and Elasticity of Cryocrystals*, Handbook, Begell House, Inc., New York, Wallingford, UK (2001).
7. H. Kiefte, R. Penney, and M.J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **88**, 5846 (1988).
8. *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.), Academic Press, London, New York, San Francisco, Vol. I (1976), Vol. II (1977).
9. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*, Наука, Москва (1982).
10. P. Corpiun and E. Luscher, *Thermal and Elastic Properties at Low Pressure* in: *Rare Gas Solids*, M.L. Klein and J.A. Venables (eds.), Academic Press, London, New York, San Francisco, Vol. II (1977).
11. Yu.A. Freiman and A.I. Erenburg, *Elementary Excitation Spectrum and Thermodynamic Properties of Low-Pressure Phases* in: *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman (eds.), AIP Publisher, New York (1996).
12. В.А. Слюсарев, Ю.А. Фрейман, *ФТТ* **13**, 646 (1971).
13. P.A. Bezugli, L.M. Tarasenko, and Yu.C. Ivanov, *Sov. Phys. Solidi State* **10**, 1660 (1968).
14. Y. Fujii, N.A. Lurie, R. Pynn, and G. Shirane, *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 145 (1975).
15. S. Gerwutz and B.P. Stocheff, *Phys. Rev.* **B10**, 3487 (1974).
16. Jr. J. Skalyo, and Y. Endoh, *Phys. Rev.* **B9**, 1797 (1974).
17. Jr. J. Skalyo, Y. Endoh, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **B7**, 4670 (1973).
18. D. Landheer, H.E. Jacson, R.A. McLaren, and B.P. Stoicheff, *Phys. Rev.* **B13**, 888 (1976).
19. N.A. Lurie, G. Shirane, and Jr. J. Skalyo, *Phys. Rev.* **B9**, 2661 (1974).
20. W.S. Gornal and B.P. Stoicheff, *Phys. Rev.* **B4**, 4518 (1971).
21. Jr. J. Skalyo, V.J. Minkievicz, and G. Shirane, *Phys. Rev.* **B6**, 4766 (1972).
22. Y. Endoh, G. Shirane, and Jr. J. Skalyo, *Phys. Rev.* **B11**, 1681 (1975).
23. R.A. McLaren, H. Kiefte, D. Landheer, and B.P. Stoicheff, *Phys. Rev.* **B11**, 1705 (1975).
24. W.G. Stirling, W. Press, and H.H. Stiller, *J. Phys.* **C10**, 3959 (1977).
25. W. Press, B. Borner, and H.H. Stiller, *Solid State Commun.* **9**, 1113 (1971).
26. S.V. Marx and R.O. Simmons, *J. Chem. Phys.* **81**, 944 (1984).
27. S.C. Rand and B.P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **60**, 287 (1982).
28. B.M. Powell, G. Dolling, G. Piseri, and P. Martel, in: *Proc. of the Symposium on the Neutron Scattering*, Grenoble (1972), p. 207.
29. V. Askarpour, H. Kiefte, and M.J. Clouter, *Can. J. Chem.* **66**, 541 (1988).
30. J. K. Kjems and G. Dolling, *Phys. Rev.* **B11**, 1639 (1975).
31. E. Grigorianz and M.J. Clouter, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 717 (1998).
32. Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Соифер, С.С. Хасанов, *ФТТ* **40**, 173 (1998).
33. A.N. Aleksandrovskii, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, B.G. Udovidchenko, V.P. Maletskiy, and B. Sundkvist, *ФНТ* **27**, 1401 (2001).
34. Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **25**, 964 (1999).
35. А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, *ФНТ* **19**, 201 (1993).

Dispersion relations for cubic crystals with noncentral interactions. Cryocrystals

E.V. Manzhelii

The influence of noncentral interactions of molecules with the first and second neighbors in cubic-symmetry crystals on dispersion relations is studied. Taking into account the interaction with the first neighbors, it is found that for certain directions of simple cubic and body-centered crystals the oscillation frequency is dependent only on noncentral interaction. A relatively weak noncentral interaction affects significantly the dynamic characteristics of face-centered crystal. Quantitative estimates are obtained for body- and face-centered crystals.