ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 3 (2003) с. 268–274

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 3 (2003) p. 268–274

КООРДИНАТИ СИМЕТРІЇ ФУНДАМЕНТАЛЬННИХ КОЛИВАНЬ КРИСТАЛА Ag_2CdI_4

І. Болеста[1], О. Попель[2], Т. Кулай[1]

[1] *Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра радіофізики*
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна

[2] *Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра теоретичної фізики*
вул. Драгоманова, 12, Львів, 79005, Україна

(Отримано 16 квітня 2003 р.; в остаточному вигляді — 3 жовтня 2003 р.)

Галогеніди групи A_2BX_4, зокрема кристали Ag_2CdI_4, належать до сполук, структура і спектри яких інтенсивно досліджують. Зацікавлення ними зумовлено наявністю фазового переходу другого роду в суперйонний стан у температурному діяпазоні 360–400 K, а також, можливо, несумірної фази в цьому температурному діяпазоні. У зв'язку з цим виникає потреба докладно дослідити динаміку ґратки цього кристала. Знайдено координати симетрії його фундаментальних коливань, а для повносиметричних коливань отримано аналітичні вирази для частот і векторів поляризації.

Ключові слова: теоретико-груповий аналіз, метод позиційної симетрії, фундаментальні коливання.

PACS number(s): 05.20.−y, 03.30.+p

Кристали типу Ag_2CdI_4 мають специфічні фізичні властивості і привертають до себе увагу щораз ширшого кола дослідників. Зокрема, вимірювання електропровідности кристала Ag_2CdI_4 в температурному діяпазоні 330–400 K [1,2] вказують на існування переходу в суперйонний стан, який супроводжується, як припускають, появою несумірної фази. У [3] вивчено спектри КРС та ІЧ-поглинання і подано також теоретико-групову класифікацію коливного спектра для хвильового вектора $\mathbf{q} = 0$.

Теоретичні дослідження властивостей кристала Ag_2CdI_4, зокрема, його електронного та коливного спектрів, практично відсутні. Відзначимо, що в [4] здійснено розрахунок зонної структури цього кристала напівемпіричним методом Ґаррісона.

З огляду на суттєвий вплив коливних мод на механізми як фазового переходу, так і суперйонні властивості кристала Ag_2CdI_4, значний інтерес становить детальний аналіз динаміки ґратки, передусім його фундаментальних коливань.

При кімнатній температурі цей кристал належить до тетрагональної сингонії з просторовою групою $S_4^2(I\bar{4})$, примітивна комірка містить одну формульну одиницю. Базисні вектори рівні $\mathbf{a}_1 = (-1, 1, 1)$, $\mathbf{a}_2 = (1, -1, 1)$ і $\mathbf{a}_3 = (1, 1, -1)$, де для x, y-компонент довжини проєкцій вказані в одиницях τ, а для z-компоненти — в одиницях τ_z, де $2\tau = a = 6.3421(5)$Å, $2\tau_z = c = 12.668(2)$Å [4]. Вектори $\mathbf{x}(k)$ рівноважних положень атомів у примітивній комірці є такими [4]:

$$\begin{aligned} &\mathbf{x}(1) = (2u, 2v, 2w), && \mathbf{x}(5) = (0, 0, 0), \\ &\mathbf{x}(2) = (2(1-u), 2(1-v), 2w), && \mathbf{x}(6) = (1, 1, 0), \\ &\mathbf{x}(3) = (2v, 2(1-u), 2(1-w)), && \mathbf{x}(7) = (1, 0, 1/2), \\ &\mathbf{x}(4) = (2(1-v), 2u, 2(1-w)), && \end{aligned}$$

де значення k=1,2,3,4 відповідають атомам I, k=5 — атому Cd і k=6,7 — атомам Ag. Параметри u, v, w відповідно дорівнюють 0.2419, 0.2736 і 0.1367. Просторова структура кристала показана на рис. 1, де зображено його фраґмент. Зазначимо, що чотири атоми йоду утворюють незначно деформований уздовж осі z тетраедр, у центрі якого розташований атом Cd. Тетраедри CdI_4 формуються ковалентними зв'язками з sp^3-гібридизацією відповідних орбіталей атомів Cd і I, насичення яких відбувається за рахунок електронів $5s$ орбіталей атомів срібла. Між тетраедрами $(CdI_4)^{2-}$ і йонами Ag^{1+} реалізується переважно йонний зв'язок. Це означає, що на коливний спектр цього кристала суттєво чином впливатиме внутрішнє макроскопічне електричне поле.

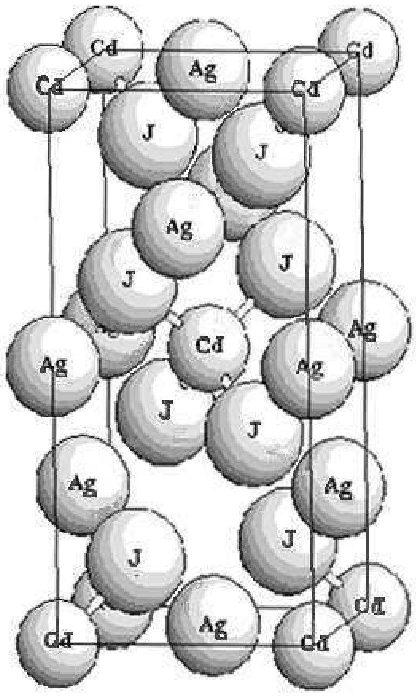


Рис. 1. Фраґмент стуктури кристала Ag_2CdI_4.

Фундаментальні коливання ґратки відповідають хвильовому векторові $\mathbf{q} = 0$, для якого група хвильового вектора збігається з просторовою групою S_4^2, а фактор-група групи хвильового вектора за підгрупою чистих трансляцій є точковою групою S_4.

Аналіз фундаментальних коливань кристала Ag_2CdI_4 зручно виконувати з використанням методу позиційної симетрії [5], оскільки тетраедричні групи $(CdI_4)^{2-}$ можна розглядати як ізольовані молекули, коливний спектр яких зазнає впливу кристалічного поля, а вироджені моди зазнають Бете-розщеплень відповідно до зниження симетрії від точкової групи ізольованого тетраедра T_d до фактор-групи S_4 кристала через групу позиційної симетрії.

Класифікацію коливань зручно зобразити такою схемою (рис. 2):

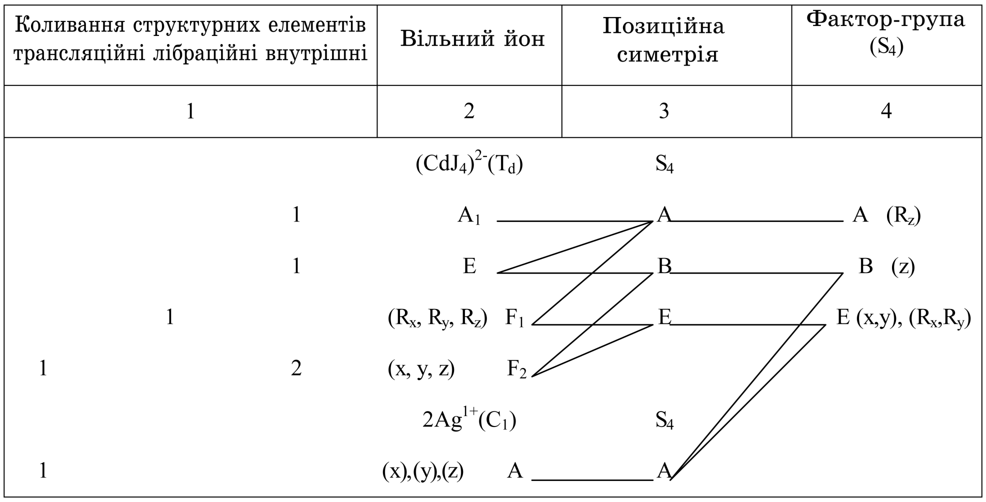


Рис. 2. Класифікація фундаментальних коливань кристала Ag_2CdI_4 у методі позиційної симетрії.

На рис. 2 біля символів структурних елементів указані їхні кристалографічні точкові групи симетрії у вільному стані. Для вільного йона $(CdI_4)^{2-}$ коливні стани мають симетрії незвідних зображень групи T_d, причому відповідне механічне зображення $M_{\text{із.}}$ розкладається на незвідні:

$$M_{\text{із.}} = A_1 + E + F_1 + 3F_2. \tag{1}$$

Трансляція йона $(CdI_4)^{2-}$ як цілого має симетрію F_2, обертання як цілого — симетрію F_1 і внутрішні коливання — симетрій $A_1 + E + 2F_2$, що відображено в колонці 1 рис. 2. Позиційна симетрія цього йона у кристалічній гратці є S_4, тому наявне Бете-розщеплення коливних мод, яке відображене лініями зв'язків між другою і третьою колонками на рис. 2. Оскільки група позиційної симетрії S_4 збігається з фактор-групою, то подальші розщеплення відсутні (лінії зв'язків між третьою й четвертою колонками). Для йона Ag^{1+} (коефіцієнт 2 біля символу йона відповідає наявності двох йонів у примітивній комірці) співвідношення між незвідними зображеннями є тривіяльними. Розподіл трьох трансляційних ступенів вільности йона Ag^{1+} між незвідними зображеннями фактор-групи відображений відповідними лініями зв'язків між третьою й четвертою колонками на рис. 2.

Зі схеми на рис. 2 безпосередньо отримуємо розклад механічного зображення M фактор-групи у просторі зміщень фундаментальних коливань

$$M = 3A + 6B + 6E, \tag{2}$$

причому два одновимірні взаємно комплексні зображення групи S_4, згідно з критерієм Хеерінґа [6], об'єднуються в одне двовимірне зображення E, і, відповідно, коливні моди цієї симетрії є двічі виродженими завдяки часовій інверсії. Водночас, з рис. 2 легко встановити природу всіх фундаментальних коливань.

Зокрема, три коливання симетрії A включають:

• одне внутрішнє коливання йона $(CdI_4)^{2-}$ симетрії A_1 (так зване повносиметричне коливання вільного йона);

• одне внутрішнє коливання йона, яке походить від двічі виродженого коливання вільного йона симетрії $E (E = A + B)$;

• лібраційне коливання йона як цілого навколо осі z (відщеплене від тричі виродженого коливання вільного йона симетрії $F_1 = A + E$).

Для шести фундаментальних коливань симетрії B маємо:

• одне коливання, яке походить від внутрішнього коливання вільного йона симетрії E;

• два коливання, які походять від внутрішніх коливань вільного йона симетрії $F_2 (F_2 = B + E)$;

• три трансляційні коливання вздовж осі z, які є трьома комбінаціями коливань йона $(CdI_4)^{2-}$ і коливань двох йонів Ag^{1+} вздовж осі z.

Для шести двічі вироджених фундаментальних коливань симетрії E маємо:

• два двічі вироджені коливання йона $(CdI_4)^{2-}$, що були внутрішніми коливаннями симетрії F_2 вільного йона;

• одне двічі вироджене лібраційне коливання йона $(CdI_4)^{2-}$, що мало симетрію F_1 для вільного йона (одне коливання навколо осі x і друге — навколо осі y з однаковими частотами);

• три двічі вироджені трансляційні коливання — йона $(CdI_4)^{2-}$ і двох йонів Ag^{1+} з виродженням, зумовленим еквівалентністю напрямів уздовж осі x і осі y, за напрямами яких ці коливання відбуваються.

Для побудови координат симетрії фундаментальних коливань використаємо техніку проєкційних операторів Віґнера [7].

Шукані координати симетрії визначають загальний вигляд векторів поляризації коливань $\mathbf{e}^{(j)}(k)$, де j — номер незвідного зображення групи S_4. З векторів $\mathbf{e}^{(j)}(k)$ утворимо 21-компонентний вектор-стовпець $\hat{e}^{(j)}$. Тоді

$$\hat{e}_{\lambda}^{(j)} = \hat{P}_{\lambda\lambda'}^{(j)}\hat{u} = \sum_i \tau_{\lambda\lambda'}^{(j)*}(h_i)\hat{T}(h_i)\hat{u}, \qquad (3)$$

де h_i — операції, що складають точкову групу S_4 (i=1,4,38,39 у позначеннях Ковальова [8]), $\tau_{\lambda\lambda'}^{(j)}(h_i)$ — матричні елементи матриць незвідних зображень групи S_4, $\hat{T}(h_i)$ — матриці механічного зображення M, $\hat{u}$ — 21-компонентний вектор-стовпець довільних зміщень атомів примітивної комірки з компонентами $u_\alpha(k)$, $\alpha = x, y, z$, $k = 1, \ldots, 7$. При фіксованому λ' формула (3) визначає партнерів, що належать до різних стовпців незвідного зображення. Для зображень $j = A$ і $j = B$, що є одновимірними, індекс λ опускаємо, для $j = E$ $\lambda = 1, 2$. Матриці $\hat{T}(h_i)$ мають блочну структуру з розмірністю $7{\times}7$, у кожному рядку чи стовпці блоків єдиний відмінний від нуля блок розмірности $3{\times}3$ є матрицею векторного зображення елемента h_i. Розміщення блоків визначається перетворенням підґраток кристала при дії операцій групи S_4 на рівноважні положення атомів (зауважимо, що просторова група S_4^2 — симорфна). У нашому випадку для побудови координат симетрії достатньо скористатися таблицями характерів незвідних зображень, оскільки двовимірне зображення E є об'єднанням двох одновимірних взаємно комплексно спряжених зображень завдяки часовій інверсії.

Отримані за формулою (3) координати симетрії фундаментальних коливань кристала Ag_2CdI_4 наведені в таблиці 1:

k	1	2	3	4	5	6	7
$\hat{e}^{(A)}$	$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$	$\overline{\alpha_x}, \overline{\alpha_y}, \alpha_z$	$\alpha_y, \overline{\alpha_x}, \overline{\alpha_z}$	$\overline{\alpha_y}, \alpha_x, \overline{\alpha_z}$	0,0,0	0,0,0	0,0,0
$\hat{e}^{(B)}$	$\beta_x, \beta_y, \beta_z$	$\overline{\beta_x}, \overline{\beta_y}, \beta_z$	$\overline{\beta_y}, \beta_x, \beta_z$	$\beta_y, \overline{\beta_x}, \beta_z$	$0, 0, \beta_1$	$0, 0, \beta_2$	$0, 0, \beta_3$
$\hat{e}_1^{(E)}$	$\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$	$\gamma_x, \gamma_y, \overline{\gamma_z}$	$i\gamma_y, i\overline{\gamma_x}, i\overline{\gamma_z}$	$i\gamma_y, i\overline{\gamma_x}, i\gamma_z$	$\gamma_1, i\overline{\gamma_1}, 0$	$\gamma_2, i\overline{\gamma_2}, 0$	$\gamma_3, i\overline{\gamma_3}, 0$

Таблиця 1. Координати симетрії фундаментальних коливань Ag_2CdI_4 (риска над координатою позначає знак "мінус").

Вектор $\hat{e}_2^{(E)} = (\hat{e}_1^{(E)})^*$. Компоненти векторів симетрії A та B — дійсні, симетрії E — комплексні. Відповідні нормальні координати коливань визначаються за формулою

$$Q_{\lambda}^{(j)}(a) = \sum_k \left(\mathbf{e}_{\lambda}^{(j)}(k|a), \sqrt{m_k}\,\mathbf{u}(k)\right), \qquad (4)$$

де індекс a нумерує різні вектори поляризації $\hat{e}_{\lambda}^{(j)}(a)$ однієї й тієї ж симетрії. Для $j = A$ $a = 1, 2, 3$, для $j = B, E$ $a = 1, \ldots, 6$ (див. (2)). Таблиця 1 містить координати симетрії і визначає структуру векторів поляризації, зумовлену симетрією кристала. Вектори поляризації коливань $\hat{e}_{\lambda}^{(j)}(a)$ є нормованими розв'язками секулярних проблем для кожного типу симетрії, порядки яких дорівнюють коефіцієнтам розкладу у (2).

Розбиття повної секулярної проблеми для коливань, що є задачею на знаходження власних значень і власних векторів динамічної матриці $\hat{D}(\mathbf{q})$ з елементами $D_{\alpha\beta}(kk'|\mathbf{q})$, на окремі для кожного типу симетрії, потребує встановлення структури динамічної матриці, зумовленої симетрією кристала. Для фундаментальних коливань ця структура визначається умовами комутації динамічної матриці $\hat{D}(0)$ з матрицями механічного зображення $\hat{T}(h_i)$ [7]:

$$\left[\hat{D}(0), \hat{T}(h_i)\right] = 0. \qquad (5)$$

Коли симетрійну структуру $\hat{D}(0)$ встановлено, то секулярні проблеми для кожного типу симетрії легко записати, діючи на кожний вектор з таблиці 1 оператором $\hat{D}(0) - \omega^2\hat{1}$. Що стосується зображення E, то побудова секулярної проблеми включає перехід до дійсних координат симетрії з використанням апарату так званих козображень груп [6].

Розгляньмо докладніше коливання симетрії A. Відповідні координати симетрії є α_x, α_y і α_z і, як видно з таблиці 1, у коливаннях цієї симетрії беруть участь тільки атоми йоду. Секулярна проблема для коливань симетрії A має вигляд:

$$
\begin{aligned}
&(A-\omega^2)\alpha_x + E\alpha_y + F\alpha_z = 0,\\
&E\alpha_x + (B-\omega^2)\alpha_y + G\alpha_z = 0, \qquad (6)\\
&F\alpha_x + G\alpha_y + (C-\omega^2)\alpha_z = 0,
\end{aligned}
$$

де A, B, C, D, E, F, G — лінійні комбінації елементів динамічної матриці $\hat{D}(0)$. Наприклад,

$$A = D_{xx}(11|0) - D_{xy}(12|0) - 2D_{yy}(13|0)$$

тощо. Умовою існування розв'язків цієї системи рівнянь є

$$
\begin{aligned}
&(A-\omega^2)(B-\omega^2)(C-\omega^2) - G^2(A-\omega^2) - F^2(B-\omega^2)\\
&-E^2(C-\omega^2) + 2EFG = 0, \qquad (7)
\end{aligned}
$$

звідки знайдемо три значення ω_a^2, $a = 1, 2, 3$. Оскільки потенціяли міжатомних взаємодій невідомі, немає змоги розрахувати числові значення частот коливань і знайти відповідні вектори поляризації. Тому використаймо симетрійні міркування. Як видно з рис. 2, базисною функцією для незвідного зображення A може бути z-компонента вектора R_z. Це означає, що один з векторів поляризації, наприклад $\hat{e}^{(A)}(1)$, має вигляд вектора обертання йона $(CdI_4)^{2-}$ навколо осі z. Для побудови вектора $\hat{e}^{(A)}(1)$ використаємо координати йонів, що утворюють тетраедричну структуру навколо атома Cd, розташованого на початку координат:

$$
\begin{aligned}
&\mathbf{x}(1) = (2u, 2v, 2w), \quad \mathbf{x}(3) = (2v, 2\bar{u}, 2\bar{w}),\\
&\mathbf{x}(2) = (2\bar{u}, 2\bar{v}, 2w), \quad \mathbf{x}(4) = (2\bar{v}, 2u, 2\bar{w}).
\end{aligned}
$$

Тоді вектор поляризації $\hat{e}^{(A)}(1)$ дорівнює

$$
\begin{aligned}
\hat{e}^{(A)}(1) = &\frac{1}{2\sqrt{u^2+v^2}}\\
&\times \Big((\bar{v}, u, 0), (v, \bar{u}, 0), (u, v, 0), (\bar{u}, \bar{v}, 0)\Big).
\end{aligned}
$$

Його підстановка в (6) приведе до таких співвідношень (для зручности далі використовуватимемо координати симетрії α_x і α_y):

$$
\begin{aligned}
&(A-\omega_1^2)\alpha_x + E\alpha_y = 0,\\
&E\alpha_x + (B-\omega_1^2)\alpha_y = 0, \qquad (8)\\
&F\alpha_x + G\alpha_y = 0.
\end{aligned}
$$

З останнього співвідношення маємо $\alpha_y = \gamma\alpha_x$, $\gamma = -F/G$, а з перших двох

$$\omega_1^2 = A + \gamma E = B + E/\gamma, \qquad (9)$$

або

$$\omega_1^2 = \frac{A+B}{2} + \frac{1}{2}\left(\gamma + \frac{1}{\gamma}\right)E. \qquad (10)$$

Водночас два перші співвідношення можна розглядати як систему двох рівнянь для α_x, α_y. Тоді ω_1^2 є коренем рівняння

$$(A-\omega_1^2)(B-\omega_1^2) - E^2 = 0, \qquad (11)$$

звідки, використовуючи (9),

$$\omega_1^2 = \frac{A+B}{2} \pm \frac{1}{2}\left(\gamma + \frac{1}{\gamma}\right)E.$$

Порівнюючи з (10), значення кореня, що відповідає знакові "$-$", слід відкинути.

Зрозуміло, що знайдене таким чином значення ω_1^2 має бути одним з коренів рівняння (7). Що це так, легко переконатись, якщо (7) записати у вигляді

$$
\begin{aligned}
&(C-\omega^2)[(A-\omega^2)(B-\omega^2) - E^2] - G^2(A-\omega^2)\\
&-F^2(B-\omega^2) + 2EFG = 0
\end{aligned}
$$

і використати (9), (10) і (11).

Для встановлення ще двох значень ω^2 і відповідних векторів поляризації знехтуємо деформацією тетраедричної форми йона $(CdI_4)^{2-}$ і незначним відхиленням його орієнтації від "ідеальної", при якій пряма, що сполучує атоми йоду з $k = 1$ і $k = 2$ є бісектрисою кута між осями x та y. З наведених вище даних про структуру кристала Ag_2CdI_4 легко знайти, що в ньому ця пряма утворює з віссю x кут α, для якого $\mathrm{tg}\,\alpha \simeq 1.131$, тобто $\alpha \simeq 48.2°$. Для орієнтації з $\alpha = 45°$ параметри u, v стають рівними зі значенням 0.2582. Використовуючи числові значення параметрів примітивної комірки, знайдемо, що z-координата атома йоду з $k = 1$ становить 1.7317Å, тоді коли його x- та y-координати для "ідеальної" орієнтації тетраедра, дорівнюють 1.6377Å. Деформацію тетраедра можна характеризувати відношенням цих довжин. Воно становить 1.058, і, таким чином, в кристалі Ag_2CdI_4 структура йона CdI_4 незначно відрізняється від ідеальної тетраедричної, для якої таке відношення дорівнює 1.

Коливання кластера тетраедричної форми докладно вивчали, зокрема в [9], де використовували адекватну до нашої систему координат. Щоб скористатись із наведених у [9] результатів, слід урахувати іншу нумерацію атомів у вершинах тетраедра, прийняту в роботі [9] (потрібно лише замінити номери атомів з $k = 2$ та $k = 4$ між собою). Використовуючи вигляд динамічної матриці, наведений у [9], легко встановити, що у прийнятому нами наближенні для коефіцієнтів у рівняннях (6) матимемо

$$B = A, \qquad G = F\,(\gamma = -1).$$

Тоді секулярна проблема (6) набере вигляду

$$\begin{aligned} &(A-\omega^2)\alpha_x + E\alpha_y + F\alpha_z = 0,\\ &E\alpha_x + (A-\omega^2)\alpha_y + F\alpha_z = 0,\\ &F\alpha_x + F\alpha_y + (C-\omega^2)\alpha_z = 0, \end{aligned} \tag{12}$$

умова існування розв'язків якої є

$$(A-\omega^2)^2(C-\omega^2) - 2F^2(A-\omega^2) - E^2(C-\omega^2) + 2EF^2 = 0. \tag{13}$$

Рівняння (13) можна звести до виразу:

$$(A-E-\omega^2)\left[(A+E-\omega^2)(C-\omega^2) - 2F^2\right] = 0, \tag{14}$$

звідки $\omega_1^2 = A - E$, що відповідає прийнятному наближенню. У цьому ж наближенні вектор поляризації коливань із частотою ω_1 є

$$\hat{e}^{(A)}(1) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\Big((\bar{1},1,0),(1,\bar{1},0),(1,1,0),(\bar{1},\bar{1},0)\Big),$$

що відповідає $u = v$.

Інші два значення ω^2 є розв'язками рівняння

$$(A+E-\omega^2)(C-\omega^2) - 2F^2 = 0 \tag{15}$$

і дорівнюють

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{A+C+E}{2} \pm \left[\frac{(A-C+E)^2}{4} + 2F^2\right]^{1/2}. \tag{16}$$

З (16) можна отримати такі корисні співвідношення:

$$\omega_2^2 + \omega_3^2 = A + C + E \tag{17a}$$

і

$$(\omega_2^2 - C)(\omega_3^2 - C) = -2F^2. \tag{17b}$$

Розв'язки системи рівнянь (12) є

$$\alpha_x\Big|_{2,3} = \alpha_y\Big|_{2,3} = \frac{F}{\omega_{2,3}^2 - (A-E)}\alpha_z\Big|_{2,3}. \tag{18}$$

З (18) знаходимо, що

$$\frac{\alpha_x}{\alpha_y}\Big|_{2,3} = 1, \quad \frac{\alpha_z}{\alpha_x}\Big|_{2,3} = \frac{\omega_{2,3}^2 - (A-E)}{F}.$$

Використовуючи (17a), для другого відношення знайдемо

$$\frac{\alpha_z}{\alpha_x}\Big|_2 = \frac{C-\omega_3^2}{F} \equiv \varkappa_2, \quad \frac{\alpha_z}{\alpha_x}\Big|_3 = \frac{C-\omega_2^2}{F} \equiv \varkappa_3$$

і, враховуючи (17b),

$$\varkappa_2\varkappa_3 = \frac{(C-\omega_2^2)(C-\omega_3^2)}{F^2} = -2. \tag{19}$$

Таким чином, для одного з двох коливань α_x і α_z мають однакові знаки, для другого — різні.

Вектори поляризації для коливань тетраедричного кластера всіх симетрій наведені в [9], зокрема для коливань симетрії A_1 (повносиметричне внутрішнє коливання) і E (деформаційні коливання) (де A, E — незвідні зображення точкової групи T_d). Вектор поляризації для коливання симетрії A_1 у прийнятому наближенні є одним з векторів поляризації коливань симетрії A точкової групи S_4 з частотою, наприклад, ω_2. Він дорівнює

$$\hat{e}^{(A)}(2) = \frac{1}{2\sqrt{3}}\Big((1,1,1),(\bar{1},\bar{1},1),(1,\bar{1},\bar{1}),(\bar{1},1,\bar{1})\Big).$$

Для цього коливання $\alpha_x = 1$, $\alpha_z = 1$ і $\alpha_z/\alpha_x = \varkappa_2 = 1$.

У [9] для аналізу коливань симетрії E точкової групи T_d використано матриці незвідного зображення E групи T_d у комплексній формі з міркувань зручности. Вектори поляризації коливань цієї симетрії, що наведені в [9], теж комплексні. Перетворенням подібности з відповідною унітарною матрицею це зображення можна замінити на еквівалентне, матриці якого є дійсними. За допомогою матриці цього ж перетворення подібности вектори поляризації замінюємо на дійсні. Один з них має структуру, що збігається з такою для зображення A, другий — для зображення B (див. таблицю 1; для B йдеться про компоненти тривимірних векторів з $k = 1, 2, 3, 4$).

Остаточно для фундаментальних коливань симетрії A маємо

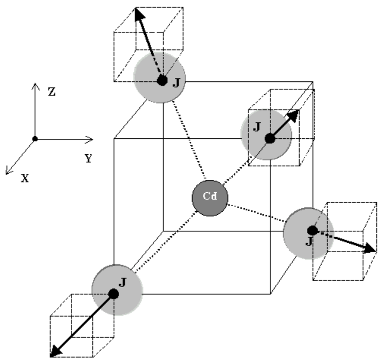
$$\hat{e}^{(A)}(1) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\Big((\bar{1},1,0),(1,\bar{1},0),(1,1,0),(\bar{1},\bar{1},0)\Big); \tag{20a}$$

$$\hat{e}^{(A)}(2) = \frac{1}{2\sqrt{3}}\Big((1,1,1),(\bar{1},\bar{1},1),(1,\bar{1},\bar{1}),(\bar{1},1,\bar{1})\Big); \tag{20b}$$

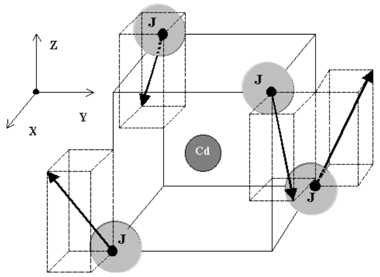
$$\hat{e}^{(A)}(3) = \frac{1}{4}\Big((1,1,\bar{2}),(\bar{1},\bar{1},\bar{2}),(1,\bar{1},2),(\bar{1},1,2)\Big) \qquad (20c)$$

для частот ω_1, ω_2 і ω_3 відповідно.

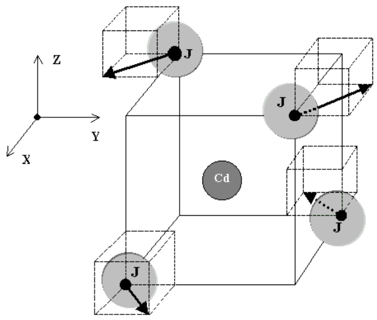
Для вектора поляризації $\hat{e}^{(A)}(3)$ (20c) маємо $\alpha_z/\alpha_x = \varkappa_3 = -2$, і, враховуючи, що $\varkappa_2 = 1$, маємо $\varkappa_2\varkappa_3 = -2$, що відповідає (19).



Повносиметричне внутрішнє коливання (A_1)



Деформаційне внутрішнє коливання (E)



Лібраційне коливання (F_1)

Рис. 3. Фундаментальні нормальні коливання симетрії A кристала Ag_2CdI_4(в дужках зазначені незвідні зображення групи T_d, до яких належать ті коливання йона $(CgI_4)^{2-}$, що при класифікації за зображеннями фактор-групи кристала відповідають незвідному зображенню A групи S_4).

Таким чином, у загальному вигляді знайдено частоти коливань симетрії A і встановлено відповідні їм вектори поляризації. У межах точкової симетрії S_4 всі три коливання є повносиметричними, тобто зберігають структуру деформованого вздовж осі z тетраедричного йона $(CgI_4)^{2-}$. Нормальні координати симетрії A можна отримати за формулою (4). На рис. 2 показано напрями зміщень атомів для кожного фундаментального коливання цієї симетрії.

Ми також розрахували частоти коливань ізольованого йона $(CgI_4)^{2-}$. Використовували програми квантовомеханічних обчислень *ab initio*, що входять у пакет програм GAMESS [10]: RHF (Restricted Hartree-Fock) та DFT (Density Functional Theory) з обмінно-кореляційним інтеґралом B3LYP.

Для ізольованого йона частоти трансляційних і лібраційних коливань дорівнюють нулеві, а частоти внутрішніх коливань подані в таблиці 2.

	Симетрія (група T_d)	ω ($см^{-1}$) (RHF)	ω ($см^{-1}$) (DFT)
$(CdI_4)^{2-}$	A_1	98.21	94.16
	E	32.79	30.92
		32.82	30.95
	F_2	52.06	49.23
		52.07	49.44
		52.07	49.60
	F_2	126.68	125.63
		126.76	125.87
		126.93	125.04

Таблиця 2.

Розрахунок частот коливань включає попередню оптимізацію конфіґурації ізольованого йона $(CgI_4)^{2-}$ до такої, що має мінімальну енерґію. Такій конфіґурації відповідає дещо інша віддаль Cd–I, ніж у кристалі. Зрозуміло, що значення частот у таблиці 2 відрізняються від частот фундаментальних коливань кристала відповідної природи (див. пояснення до таблиці 1).

Ідентифікація спектра фундаментальних коливань кристала Ag_2CdI_4, наведеного у [3], вимагає подібного аналізу коливань симетрій B та E і відповідних числових розрахунків.

[1] І. Карбовник, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. Вип. 34, 21 (2001).

[2] I. Bolesta, V. Kovalisko, I. Savitsky, A. Futey, Ferroelectrics **159**, 13 (1994).

[3] Т. Кулай, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. Вип. 34, 359 (2001).

[4] I. Bolesta, O. Futey, S. Velgosh, Ukr. J. Phys. Opt. **1**, 13 (1999).

[5] А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов* (Мир, Москва, 1973).

[6] Дж. Бирман, *Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. Т. 1* (Мир, Москва, 1978).

[7] A. A. Maradudin, S. H. Vosko, Rev. Mod. Phys. **40**, 1 (1968).

[8] О. В. Ковалев, *Неприводимые представления пространственных групп* (Из-во Акад. наук УССР, Киев, 1961).

[9] О. М. Попель, О. В. Кнігініцький, Журн. фіз. досл. **1**, 151 (1997).

[10] M. W. Schidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon et all, J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).

THE SYMMETRY COORDINATES OF THE FUNDAMENTAL VIBRATIONS OF THE CRYSTAL Ag_2CdI_4

I. Bolesta[1], O. Popel[2], T. Kulay[1]

[1] *Ivan Franko National University of Lviv, Department for Radiophysics 107 Tarnavskyj Str., Lviv UA–79000, Ukraine,*

[2] *Ivan Franko National University of Lviv, Department for Theoretical Physics 12 Drahomanov Str., Lviv UA–79005, Ukraine*

The compounds of the type A_2BX_4, in particular Ag_2CdI_4 belong to the crystals, whose structure and spectra are studied thoroughly. An interest in these materials is accounted for by the presence of the second order phase transition in the temperature region 360–400 K and also be the possibility of the existence of an incommensurate phase within the same temperature region. Therefore, the study of these systems is an important problem. The symmetric coordinates of the fundamental vibration are found. The analytical expressions for the frequencies and polarisation vectors of the fully symmetric vibrations are obtained.