

СКРЫТАЯ АНИЗОТРОПИЯ, МНОГОМЕРНЫЕ РЕШЕТКИ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СЛОЖНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. С. Поплавной

LATENT ANISOTROPY, MULTIDIMENSIONAL LATTICES, ELECTRONIC AND VIBRATIONAL SPECTRA OF COMPLEX CRYSTALLINE COMPOUNDS

A. S. Poplavnoi

Работа выполнена при поддержке государственного задания № 2014/64 (2014 – 2016 гг.)

Дан обзор описания сложных кристаллических структур на основе их представления совокупностью подрешеток Браве. При наличии в структуре подрешеток с более высокой симметрией, чем кристаллическая, сложный кристалл обладает скрытой симметрией, или псевдосимметрией, которая проявляется в его физических и физико-химических свойствах. Представлены методы исследования этой скрытой симметрии.

The paper reviews the methods of complex crystal structure symmetry description based on representing by a set of Bravais sublattices. If sublattices in the structure are of higher symmetry than that of crystalline one, the composite crystal is of latent symmetry or pseudo symmetry that is revealed in its physical and physico-chemical properties. The investigation methods of such symmetry are presented.

Ключевые слова: типы Браве, сорта Делоне, подрешетки, многомерные кристаллические пространства, фоновые спектры, электронные спектры.

Keywords: Bravais types, Delaunay sorten, sublattices, multidimensional crystal spaces, phonon spectra, electron spectra.

Введение. В случае если все подрешетки кристалла обладают одинаковой симметрией, то его описание дается в трехмерном пространстве с использованием решетки с базисом. В случае же если несколько подрешеток имеют различающую симметрию, то полная симметрия таких кристаллов уже не описывается в трехмерном пространстве, необходимо перейти к пространству с размерностью, равной сумме размерностей пространств подрешеток с различающейся симметрией. Многомерные операторы симметрии строятся на основе трехмерных операторов симметрии подрешеток. В случае если имеются подрешетки из одинаковых химических элементов, но различающиеся симметрией, то появляется не унитарный точечный элемент симметрии, связанный с матрицей трансляционной совместимости этих подрешеток, при действии которого происходит изменение масштаба. Пригодными для описания симметрии кристаллов с подрешетками являются семейства групп в $3n$ (n – число подрешеток) пространствах, представляющие собой прямое произведение подгрупп, действующих в R_3 взаимно ортогональных инвариантных пространствах [1; 2]. Для кристаллов с двумя подрешетками в R_6 пространствах установлено число пригодных для описания семейств, для которых определены число свободных параметров в метрическом тензоре, порядки максимальных голоэдрических групп в семействах, число классов Браве, характер приводимости, записаны метрические тензоры [3].

Развитый кристаллографический метод описания сложных кристаллических соединений применялся при моделировании их электронных и колебательных спектров. При моделировании электронных спектров кристаллический потенциал представлялся в форме суммы потенциалов, приписываемых отдельным подрешеткам и потенциала, отвечающего за гибридиза-

цию подрешеток. Из-за трансляционной совместимости всех подрешеток с решеткой кристалла зоны Бриллюэна (ЗБ) подрешеток могут быть перестроены в ЗБ кристалла. Размещение энергетических зон подрешеток в ЗБ кристалла приводит к появлению вырождений, обусловленных двумя факторами: а) трансляционные вырождения, возникающие при свертывании спектров подрешеток; б) вырождения, обусловленные более высокой точечной симметрией подрешеток, если таковая имеется. Эти вырождения снимаются при учете гибридизации состояний [4].

При наличии в кристалле подрешеток с симметрией выше кристаллографической группы соединения в фоновых спектрах появляются такие же особенности, как и в электронных, и они могут быть исследованы путем свертывания фоновых спектров подрешеток в ЗБ кристалла. Вместе с тем уравнения динамики кристаллической решетки принципиально отличаются от зонного уравнения. Если электронная подсистема может рассматриваться как единая из-за равенства масс и эквивалентности электронов, то уравнения динамики решетки с самого начала записываются с учетом индивидуальных свойств атомов. Таким образом, возникает многомерное пространство степеней свободы, симметрию которого и нужно исследовать. В силу этого особенности фоновых спектров существенно зависят от соотношения масс атомов, входящих в различные подрешетки [5].

Результаты применения метода подрешеток к исследованию особенностей зонных и колебательных спектров многих сложных диэлектрических и полупроводниковых кристаллов, к анализу их химической связи, изучению генезиса спектров из состояний подрешеток представлены в [1]. В настоящей статье обсуждаются методические аспекты кристаллографического подхода с позиции подрешеток, особое внима-

ние уделяется преимуществам метода подрешеток, возможностям получения новых результатов при изучении физических и физико-химических свойств сложных кристаллических соединений, обусловленных естественным учетом «скрытой» симметрии сложного соединения.

1. Анизотропные подрешетки в кубических кристаллах. В сложных кристаллических соединениях можно выделить подрешетки, трансляционная симметрия которых оказывается выше кристаллической, однако точечные группы симметрии каждой подрешетки принадлежат к низшей сингонии, по сравнению с кристаллической точечной группой. При этом точечная группа симметрии полной структуры будет составлена из подгрупп, отвечающих точечной симметрии каждой подрешетки с добавлением элементов симметрии совмещающих низкосимметричные (в смысле точечных групп) подрешетки между собой. Такая структура приводит к специфическим особенностям спектров элементарных возбуждений и содержит потенциальную возможность понижения симметрии кристалла под влиянием колебаний решетки или внешних воздействий. Проиллюстрируем эту общую идею на некоторых примерах.

К кристаллам с химической формулой ABX_3 относят соединения с разной кристаллической структурой, в том числе и переменного состава. Благодаря своим замечательным электрическим и магнитным свойствам особый интерес представляют составы со структурой перовскита. К этому структурному типу относят многие сегнетоэлектрики, которые используются в самой быстро развивающейся отрасли – электронике. Некоторые кристаллы со структурой перовскита обладают достаточно высокой суперионной проводимостью, прежде всего, это соединения, содержащие в качестве аниона фтор.

Структурный тип перовскита (родоначальник – минерал $CaTiO_3$) хорошо известен (рис. 1). Элементарная ячейка может быть кубической, с ПГ № 221 (O_h^1). Кубической структурой $CaTiO_3$ обладает при температурах $T > 1580K$, при понижении температуры претерпевает последовательность фазовых переходов и при $T < 1380 K$ стабилизируется и описывается ромбической структурой с симметрией D_{2h}^{16} . На рис. 2 представлены многогранники Дирихле-Вороного (МДВ) различных кристаллических модификаций $CaTiO_3$, а также их точных и приближенных подрешеток.

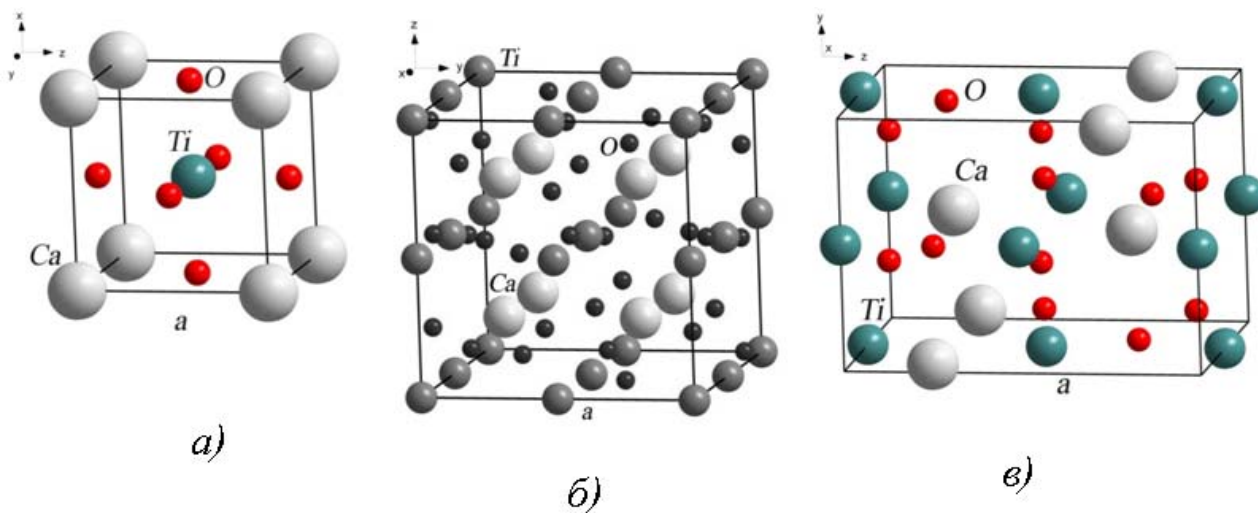


Рис. 1. Элементарные ячейки: а) кубической, б) моноклинной, в) ромбической модификаций $CaTiO_3$

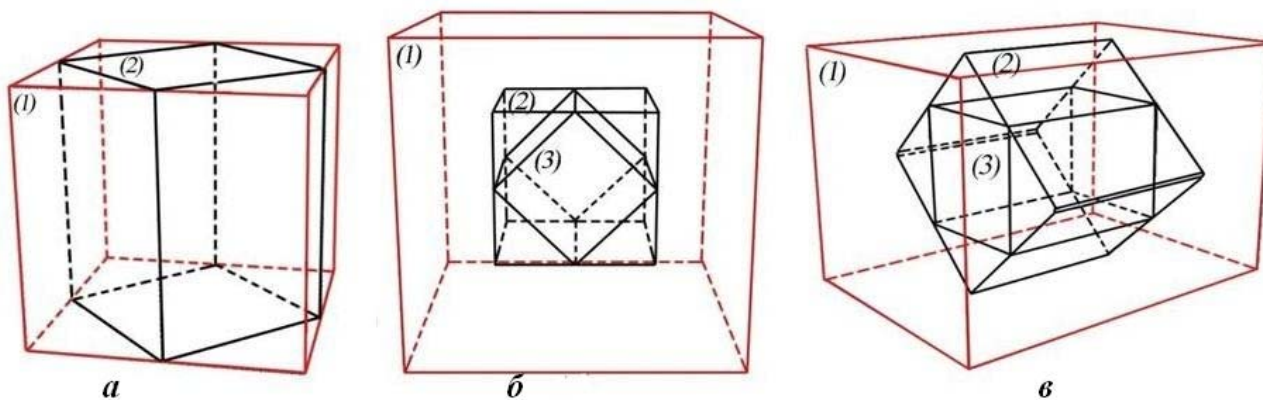


Рис. 2. МДВ кристаллической решетки и подрешеток различных модификаций $CaTiO_3$

Кристаллическая решетка кубической модификации CaTiO_3 простая кубическая (рис. 1а) с параметрами $a = b = c = 3.79 \text{ \AA}$ составлена из 5 Γ_c подрешеток: 1 кальция, 1 титана и 3 кислорода. Три Γ_c подрешетки кислорода расположены таким образом, что любые две из них можно рассматривать как простую тетрагональную (ПТ) Γ_q подрешетку, обладающую более высокой трансляционной симметрией, чем кубическая решетка кристалла. МДВ кубической модификации CaTiO_3 (1) и подрешетки Γ_q кислорода (2) представлены на рис. 2а. В зависимости от того, какие две подрешетки кислорода объединяются, ось симметрии четвертого порядка будет направлена по той или иной координатной оси. Подобное выделение подрешеток кислорода приводит к кажущейся анизотропии, которая в реальности, конечно, отсутствует, если учесть полную структуру кристалла. Однако это выделение показывает, что в кубической модификации соединений ABX_3 имеются «потенциальная анизотропия» и «потенциальная неэквивалентность» атомов кислорода. Реализация этих потенциальных возможностей наблюдалась при исследовании физических и физико-химических свойств систем CsPbF_2Cl , CsPbFCl_2 . Рентгеноструктурный анализ показал для этих соединений структуру типа перовскита со слабыми ромбическими искажениями.

Моноклинная модификация CaTiO_3 (рис. 1б) имеет кристаллическую решетку Γ_m , ПГ C_{2p}^2 , параметры решетки $a = b = c = 3.79 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Видно, что кристалл обладает трансляционной симметрией простой кубической решетки с удвоенными периодами во всех направлениях, по сравнению с кубической модификацией. МДВ кристалла (1) на рис. 2б в 8 раз больше МДВ кубической модификации (1) на рис. 2а и (2) на рис. 2б. Фазовый переход в моноклинную модификацию произошел только за счет малых смещений атомов кислорода из симметричных позиций. Подрешетки кальция и титана не претерпели изменений и относятся к МДВ (2) на рис. 2б. Если атомы кислорода сместить в симметричные позиции на величины не более 6% от параметров решетки, то структура «вернется» в кубическую модификацию с МДВ (2) и (3) на рис. 2б, которые эквивалентны (1) и (2) на рис. 2а.

Ромбическая модификация CaTiO_3 (рис. 1в) отвечает кристаллической решетке Γ_0 с параметрами $a = 5.3881 \text{ \AA}$, $b = 5.4471 \text{ \AA}$, $c = 7.6541 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, ПГ D_{2h}^{16} . Видно, что параметр c – удвоенный по сравнению с кубической модификацией. Эта структура обладает как точной, так и приближенной внутренней симметрией, которая иллюстрируется на рис. 2в. На этом рисунке (1) – МДВ кристаллической решетки. Четыре подрешетки титана объединяются в одну Γ_0^c подрешетку с пространственным периодом вдоль оси z , вдвое меньшим соответствующего периода кристаллической решетки и совпадающим с периодом кубической решетки, а периоды вдоль осей x и y совпадают с кристаллическими. МДВ для Γ_0^c подрешетки – прямая призма с шестиугольным основанием (2), представляющая собой прямоугольник, у которого два противолежащих угла слегка «срезаны», при этом объем данного МДВ в 4 раза меньше МДВ решетки. Атомы кальция можно сместить на величины $\sim 3\%$ периода

решетки в симметричные позиции так, что они также образуют подрешетку Γ_0^c с МДВ (2). Атомы кислорода разделены на два неэквивалентных множества $O1$ и $O2$. При их смещении на величины $\sim 6\%$ от периода решетки одна их часть группируется в подрешетку Γ_0^c с МДВ (2), а другая в подрешетку Γ_0^c пространственными периодами вдоль всех осей вдвое меньшей кристаллических. Таким образом, в ромбической модификации CaTiO_3 проявляются как неэквивалентность, так и анизотропия ромбического типа атомов кислорода, искусственно введенные для кубической модификации.

Другую интересную группу кубических кристаллов с анизотропными подрешетками представляют серебросодержащие суперионные кристаллы ($\alpha\text{-AgI}$, Ag_2X ($X = \text{S, Se, Te}$), Ag_3SI , Ag_3SBr), которые обладают рекордными для твердых тел катионной проводимостью и коэффициентом диффузии. Некоторые из них (халькогениды серебра), кроме того, имеют интересные полупроводниковые свойства, что резко выделяет их среди классических суперионных проводников, проявляющих в большинстве своем чисто ионную проводимость.

Исследованию твердого электролита AgI посвящено много работ. Структура высокотемпературного йодистого серебра $\alpha\text{-AgI}$ от 420К до температуры плавления 828 К описывается пространственной группой O_h^9 . Ниже полиморфного превращения первого рода $\beta\text{-AgI}$ принадлежит к структурному типу вюртцита с пространственной группой C_{6v}^4 . Кристаллическая структура высокотемпературной разупорядоченной α -фазы имеет ОЦК анионную подрешетку, а два катиона серебра в кубической ячейке могут занимать 3 типа позиций: $12d$ – тетраэдрических, $24h$ – тригональных и $6b$ – октаэдрических. Молекулярно-динамические (МД) расчеты показывают, что катионы серебра действительно распределены по этим позициям, при этом основной максимум плотности распределения катионов отвечает $12d$ позициям, второй по интенсивности – $24h$ позициям, позициям $6b$ отвечает минимум распределения. По этой причине во многих работах при моделировании динамических и термодинамических свойств $\alpha\text{-AgI}$ ограничиваются рассмотрением только $12d$ позиций для движения катионов Ag^+ .

На рис. 3 представлена модельная структура $\alpha\text{-AgI}$. Тетраэдрические пустоты в ОЦК решетке можно разделить на 6 ОЦК подрешеток, нумерация которых представлена на рис. 3. Анализ структуры этих 6 подрешеток показал, что из них можно образовать 3 ПТ подрешетки с более высокой трансляционной симметрией, чем базовые ОЦК подрешетки, путем объединения подрешеток 1–4, 2–5, 3–6 (a, b, v на рис. 3). Каждая ПТ подрешетка анизотропна, однако, в совокупности три ПТ подрешетки сохраняют кубическую симметрию составного кристалла. Результаты МД моделирования показали, что при определенных температурах ионы Ag^+ могут конденсироваться по отдельным ПТ подрешеткам, представленным на рис. 3. Это может быть причиной зарождения анизотропной фазы и создания предпосылок для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

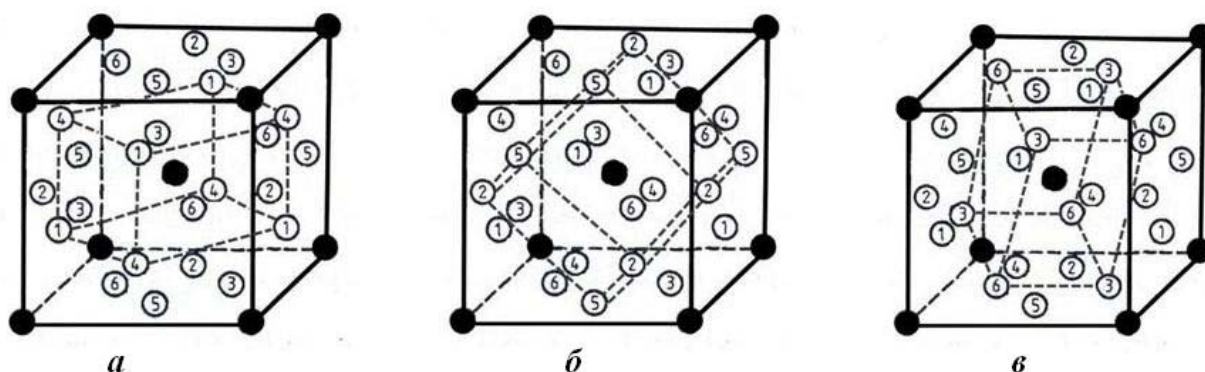


Рис. 3. Анизотропные подрешетки в дробно занятых узлах соединений α -AgI, Ag_2X ($X = S, Se, Te$)

Кристаллическая структура некоторых кубических фаз Ag_2X ($X = S, Se, Te$) оказывается аналогичной структуре высокотемпературной фазы AgI – α -AgI, только в отличие от α -AgI в междуузлиях Ag_2X располагаются не 2, а 4 иона Ag^+ . Это приводит к увеличению кулоновского отталкивания в катионной подрешетке и распределение катионов по междуузлиям несколько отличается от того, которое имеет место в α -AgI. Усиливается неравномерность заселения серебра в d и h позициях; так, в Ag_2S серебро занимает главным образом тетраэдрические позиции, причем с ростом температуры эта тенденция усиливается. Вследствие сильной корреляции в катионной подсистеме кубических модификаций халькогенидов серебра наблюдаются анизотропные флуктуации. Так, в Ag_2S в Ag-подсистеме по данным рентгеновского и нейтронного диффузного рассеяния образуются динамические микродомены сигарообразной формы, диаметром $\sim a$, где a – параметр решетки, вытянутые вдоль направления $\langle 100 \rangle$, со временем жизни $\sim 5 \cdot 10^{11}$ с.

Соединения Ag_3SI и Ag_3SBr называют обратными перовскитами (антиперовскитами), так как в них места анионов в перовскитах занимают катионы. Эти соединения являются одними из лучших ионных проводников. Структура α - Ag_3SI высокотемпературной полиморфной модификации образует объемноцентрированную элементарную ячейку благодаря тому, что анионы S и I разупорядочены по позициям $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ионы серебра распределены так же, как и в α -AgI по позициям $12d(\bar{4}2m)$. Для этих позиций ближайшими соседями являются не только позиции на данной грани, но и на соседней. Вот почему проводимость в α -AgI и α - Ag_3SI много больше, чем в β - Ag_3SI и β - Ag_3SBr . Исследование β - Ag_3SI показало, что анионы S и I сосредотачиваются по позициям $(0,0,0)$ и $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Шесть ионов серебра распределены по $12h$ позициям с точечной симметрией ($mm2$): $x \frac{1}{2} 0, 0 x \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 x, x 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} x 0, 0 \frac{1}{2} x, \bar{x} \frac{1}{2} 0, 0 \bar{x} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \bar{x}, \bar{x} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \bar{x} 0, 0 \frac{1}{2} \bar{x}$, где $x = 0.390$, отклонение от центра граней около 0.5 \AA . Подобную же структуру имеет и β - Ag_3SBr с $x = 0.385$. Ag_3SBr разлагается при температурах выше 703 K и фаза α - Ag_3SBr не обнаружена. Размеры ионов серебра не позволяют расположить на грани более одного атома. Таким образом, в кубических фазах Ag_3SI и Ag_3SBr ионы серебра располагаются в позициях, близких к центрам граней, так что в итоге образуется структура, близкая к кубической перовскитной, что и оправдывает

название «антиперовскит». В этом случае мы возвращаемся к приближенным подрешеткам, характерным для классического перовскита (рис. 1а), только для $CaTiO_3$ эти подрешетки были точными.

Приведенные примеры показывают, что формальное введение анизотропных подрешеток в кубических кристаллах отражает поведение таких кристаллов в процессах упорядочения (разупорядочения), фазовых переходах. Так, в кубических модификациях кристаллов со структурой перовскита на основе анионных Γ_c подрешеток могут быть сформированы ПГ подрешетки, трансляционная симметрия которых выше трансляционной симметрии кристалла, однако, точечная симметрия ниже. При этом каждая подрешетка анизотропна, но симметрия анионной подрешетки в целом – кубическая. Такое представление структуры перовскита выявляет внутреннюю (скрытую) симметрию анионной подрешетки, которая будет проявляться в ветвях спектров элементарных возбуждений, сформированных преимущественно из анионных состояний, если такие возбуждения реализуются. Со структурной точки зрения выделение анизотропных подрешеток связано с наличием потенциальной возможности в кубических кристаллах фазовых переходов в низкосимметричные структуры, которые для структуры перовскита представлены на рис. 1б, в. Такие возможности также проявляются и в кристаллах замещения в анионной подрешетке, в частности, в системах $CsPbF_2Cl$ и $CsPbFCl_2$ рентгеноструктурный анализ показал структуру перовскита со слабыми ромбическими искажениями. В кубических фазах соединений Ag_3SI и Ag_3SBr ионы серебра располагаются в позициях близких к центрам граней, так что в итоге образуется структура, близкая к кубической перовскитной. В этих соединениях можно ввести приближенные тетраэдрические подрешетки, аналогичные точным, представленным на рис. 1а.

В кубических модификациях серебросодержащих суперионных кристаллов с катионной проводимостью анизотропные подрешетки могут быть выделены на основе междуузельных позиций, по которым происходит миграция ионов серебра. Эти анизотропные подрешетки для α -AgI, Ag_2X ($X = S, Se, Te$) представлены на рис. 3а, б, в. Для этих кристаллов в ряде работ, основанных на различных версиях МД исследованы динамическая структура и термодинамические свойства суперионной подрешетки серебра. При высоких температурах среднеквадратичные смещения достаточно высоки и изотропны. С понижением температуры

среднеквадратичные смещения и диффузия оказываются анизотропными и при определенных моделях потенциала взаимодействия частицы Ag^+ распределяются по некоторым подрешеткам, представленным на рис. 3а, б, в, в то время как другие оказываются пустыми. Появление анизотропии в кубической фазе и создает предпосылки для $\alpha \rightarrow \beta$ перехода.

2. Симметрия кристаллов с подрешетками в многомерных кристаллических пространствах. Симметрия реальных физических объектов не всегда может быть адекватно описана на языке трехмерного кристаллического пространства. Достаточно простым физически прозрачным примером являются кристаллы с подрешетками. Кристаллографическая группа симметрии таких кристаллов содержит элементы симметрии, отвечающие подрешеткам с наименьшей симметрией. Полная симметрия таких кристаллов описывается только в пространстве, размерность которого равна суммарной размерности подрешеток, относящихся к разным системам Браве или имеющих различные периоды. Что касается размерности самих подрешеточных кристаллических пространств, то при изучении симметрии кристаллов некоторых материалов (например, ферромагнитных) имеет значение не только геометрическое положение атомов, но и их состояния (например, электрический или магнитный заряд). Тогда необходимо рассматривать преобразования, которые могут менять не только геометрическое положение объекта, но и его состояние, то есть увеличивать размерность пространства, в котором они действуют. Это

$$\hat{a}(\Gamma_{(n)s}) = \begin{pmatrix} a_{11}(\Gamma_{(n)s}) & a_{12}(\Gamma_{(n)s}) & \dots & a_{1n}(\Gamma_{(n)s}) \\ a_{21}(\Gamma_{(n)s}) & a_{22}(\Gamma_{(n)s}) & \dots & a_{2n}(\Gamma_{(n)s}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1}(\Gamma_{(n)s}) & a_{n2}(\Gamma_{(n)s}) & \dots & a_{nn}(\Gamma_{(n)s}) \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Примитивная ячейка решетки в $R_{(n)s}$ представляет собой n -мерный параллелепипед, вершинами которого являются точки решетки, и имеет объем, равный абсолютной величине определителя генерирующей матрицы $|\det \hat{a}(\Gamma_{(n)s})|$. Минимальные ячейки полностью заполняют все пространство $R_{(n)s}$, не пересекаясь друг с другом. Сопряженное или обратное пространство определяется системой векторов $\hat{b}_j(\Gamma_{(n)s})$ ($j = 1, 2, \dots, n$), которые называются биортогональными векторам $\hat{a}_i(\Gamma_{(n)s})$ и удовлетворяют соотношению $(\hat{a}_i(\Gamma_{(n)s}) \cdot \hat{b}_j(\Gamma_{(n)s})) = \delta_{ij}$. Генерирующая матрица сопряженного пространства и метрические тензоры прямого и сопряженного пространств даются соответствующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \hat{b}(\Gamma_{(n)s}) &= (\hat{a}^T(\Gamma_{(n)s}))^{-1}; \\ \hat{g}_a &= \hat{a}(\Gamma_{(n)s}) \hat{a}^T(\Gamma_{(n)s}); \\ \hat{g}_b &= \hat{b}(\Gamma_{(n)s}) \hat{b}^T(\Gamma_{(n)s}), \end{aligned} \quad (3)$$

где T означает транспонирование, \hat{g}_a и \hat{g}_b – матрицы Грама прямого и сопряженного пространств.

делается при нахождении кристаллических классов шубниковских групп. Метод, представленный ниже, наиболее важен для кристаллов, имеющих сложное строение и химический состав. Прежде всего, именно в сложных системах наиболее вероятно существование дополнительной симметрии.

Свойства многомерных кристаллических пространств с трансляционно совместимыми подпространствами исследовались в [1–3]. Мы будем рассматривать кристаллические пространства, размерность которых N кратна некоторому числу k ($N = nk$), и кристаллографические группы которых распадаются на подгруппы, элементы симметрии которых действуют только в подпространствах размерности n . Иными словами, мы рассматриваем многомерное кристаллическое пространство $R_{(nk)}$, составленное из прямой суммы k подпространств размерности n :

$$R_{(nk)} = R_{(n)1} \oplus R_{(n)2} \oplus \dots \oplus R_{(n)k}. \quad (1)$$

В каждом $R_{(n)s}$ ($s = 1, 2, \dots, k$) может реализоваться лишь конечное число кристаллографических групп $G_{(n)s}$ ($s = 1, 2, \dots, k$), каждая из которых содержит в себе подгруппу параллельных переносов $\Gamma_{(n)s}$ ($s = 1, 2, \dots, k$). В случае $n = 3$ неэквивалентные группы $G_{(3)s}$ исчерпываются 230 федоровскими кристаллографическими группами; подгруппы параллельных переносов определяются 14 решетками Браве. Введем в подпространствах $R_{(n)s}$ базисы решетки из n линейно независимых векторов $\hat{a}_i(\Gamma_{(n)s})$ ($i = 1, 2, \dots, n$), которым отвечают генерирующие матрицы:

Введем нумерацию пространств $R_{(n)s}$ в соответствии с убыванием объемов их примитивных ячеек: $|\det \hat{a}(\Gamma_{(n)1})| \geq |\det \hat{a}(\Gamma_{(n)2})| \geq \dots \geq |\det \hat{a}(\Gamma_{(n)k})|$, подобным же образом будем нумеровать группы $G_{(n)s}$, подгруппы $\Gamma_{(n)s}$ и векторы $\hat{a}_i(\Gamma_{(n)s})$, $\hat{b}_j(\Gamma_{(n)s})$. Определим понятие трансляционной совместимости подпространств $R_{(n)s}$, под которым мы будем понимать наложение на подпространства $R_{(n)s}$ ($s = 2, 3, \dots, k$) таких условий, которые позволяют вложить эти подпространства в подпространство $R_{(n)1}$, имеющее максимальный объем примитивной ячейки, с сохранением в таком составном пространстве трансляционной симметрии $\Gamma_{(n)1}$. Соотношения трансляционной совместимости между базисными векторами $\hat{a}_i(\Gamma_{(n)1})$ и $\hat{a}_j(\Gamma_{(n)s})$ ($s = 2, 3, \dots, k$) запишем:

$$\hat{a}_i(\Gamma_{(n)1}) = \sum_{j=1}^n (\Gamma_{(n)1} | \Gamma_{(n)s})_{ij} \hat{a}_j(\Gamma_{(n)s}), \quad (4)$$

где $(\Gamma_{(n)1} | \Gamma_{(n)s})_{ij}$ – матрицы связи, обеспечивающие трансляционную совместимость пространства $R_{(n)1}$ с пространствами $R_{(n)s}$ ($s = 2, 3, \dots, k$). Чтобы пространства $R_{(n)s}$ были инвариантны относительно операций группы параллельных переносов пространства $R_{(n)1}$,

необходимо и достаточно, чтобы все элементы матрицы связи были целыми числами. Реально соотношение (4) налагает ограничения на компоненты векторов $a_j(\Gamma_{(n)s})$ пространств $R_{(n)s} (s = 2, 3, \dots, k)$. Записывая формулу (4) в терминах генерирующих матриц (2)

$$\hat{a}(\Gamma_{(n)1}) = (\Gamma_{(n)1} | \Gamma_{(n)s}) \hat{a}(\Gamma_{(n)s}), \quad (5)$$

получим выражение для матриц связи:

$$(\Gamma_{(n)1} | \Gamma_{(n)s}) = \hat{a}(\Gamma_{(n)1}) \hat{a}^{-1}(\Gamma_{(n)s}). \quad (6)$$

Решим далее задачу конструирования кристаллического пространства $R_{(n)L}$, отвечающего гипотетическому сложному кристаллическому соединению путем вложения в пространство $R_{(n)1}$ пространств $R_{(n)s} (s = 2, 3, \dots, k)$. Для этого необходимо задать расположение всех подрешеток $s = 1, 2, \dots, k$ друг относительно друга. Если за общее начало отчета выбрать узел в пространстве $R_{(n)1}$, то начала отчета оставшихся подрешеток смещаются относительно общего начала на некоторые векторы $c_i(\Gamma_{(n)s}) (s = 2, 3, \dots, k)$. Построенное таким образом кристаллическое пространство $R_{(n)L}$ оказывается составленным из подрешеток, каждой из которых отвечает свое кристаллическое пространство. Подгруппа трансляций $R_{(n)L}$ совпадает с $\Gamma_{(n)1}$, как это следует из (4) – в сущности, из самого определения трансляционной совместимости. Что касается точечной симметрии пространства $R_{(n)L}$, то она будет зависеть как от точечной симметрии всех пространств $R_{(n)s} (s = 1, 2, \dots, n)$, так и от способа их размещения, т. е. от выбора векторов $c_i(\Gamma_{(n)s})$. В итоге определяется и пространственная группа симметрии пространства $R_{(n)L} = G_{(n)L}$.

В пространстве $R_{(n)L}$ имеется связь между элементами симметрии и векторами $c_i(\Gamma_{(n)s})$ – под действием элементов симметрии из группы $G_{(n)L}$ эти векторы должны переходить в эквивалентные положения:

$$\sum_{j=1}^n \hat{g}_{ij}^{(\gamma)} c_j(\Gamma_{(n)s}) + \tau_i^{(\gamma)} = c'_i(\Gamma_{(n)s'}) + \sum_{j=1}^n n_j^{(\gamma)} a_{ij}(\Gamma_{(n)1}), \quad (7)$$

где $\hat{g}^{(\gamma)} (\gamma = 1, 2, \dots, M)$ – точечный элемент группы симметрии $G_{(n)L}$, состоящей из M элементов, $\tau_i^{(\gamma)}$ – целый параллельный перенос для несимморфных групп, $n_j^{(\gamma)}$ – набор целых чисел, соответствующий каждому элементу симметрии, $c'_i(\Gamma_{(n)s'})$ совпадает либо с $c_i(\Gamma_{(n)s})$, либо с началом отчета симметрично эквивалентной подрешетки.

Симметрия сложного трехмерного кристалла, составленного из двух подрешеток Браве, обладающих различной, но совместимой с кристаллографической трансляционной симметрией соединения, может быть определена в 6-мерном пространстве R_6 [3]. В этом пространстве имеется 91 семейство, 841 класс Браве, 7104 геометрических, 85311 арифметических классов и 28 927 922 ПГ [4]. В [5] представлена информация о 91 семействе в R_6 , для которых предложена нумерация,

обозначения в системе Германна-Могена, приведены некоторые метрические тензоры.

Из 91 семейства в R_6 пригодными для описания симметрии кристаллов с двумя подрешетками являются те, которые представляют собой прямые произведения подгрупп, действующих в R_3 взаимно ортогональных инвариантных подпространствах. Таких семейств оказывается 21, необходимая информация о них представлена в таблице 1.

В этой таблице первый столбец – предлагаемый в [4; 5] номер семейства, Nfr – число свободных параметров в метрическом тензоре, |H| – порядок максимальной голоэдрической группы в семействе, |B| – число классов Браве в семействе. Более детально обозначения разъясняются в [4; 5]; информация необходимая для наших целей, будет сообщаться по мере необходимости. В таблице 2 приведены метрические тензоры семейств, представленных в таблице 1. Номера в нижних левых углах тензоров в таблице 3 обозначают номера семейств. Часть таблицы 1 представляет собой фрагмент таблицы 8 из [5]. Нами добавлен столбец с числом классов Браве в семействах, кроме того, для семейств 13, 14, 15, 18, 29, 30, 40, 42, 53, 54, 57 введена другая нумерация векторов базиса, чем принятая в [5], для того, чтобы, не выходя за рамки семейства, перейти к прямым произведениям подгрупп, действующих в R_3 . Например, для семейства 14, вместо символа $4m \perp \bar{1} 3 \perp m$, принятого в [5], нужно ввести $4m \perp m \perp \bar{1} 3$. Подобным же образом можно перенумеровать векторы базиса и переобозначить символы для других перечисленных семейств.

Как видно из таблицы 1, семейство 4 отвечает двум ортогональным, относящимся к триклинной сингонии подпространствам в R_3 , образующим один класс Браве. Четыре элемента голоэдрической симметрии включают единичный элемент, два пространственных отражения в каждом отдельном R_3 и одновременное отражение в обоих R_3 . Семейство 13 отвечает ортогональным подпространствам R_3 , относящимся к моноклинной сингонии. В этой сингонии имеется две решетки Браве – простая и базоцентрированная. Следовательно, в R_6 будет 3 класса Браве, два из которых относятся к одинаковым решеткам Браве в R_3 и один – к различающимся. Семейство 8 относится к двум ортогональным R_3 , одно из которых отвечает триклинной, другое моноклинной решеткам, что реализует в R_6 два класса Браве. Подобным же образом реализуются классы Браве всех семейств, представленных в таблице 1.

Рассмотрим подробнее инвариантные подпространства R_3 кубической сингонии. В кубической сингонии имеется три типа Браве – кубическая простая Γ_c , кубическая гранецентрированная Γ_c^f и кубическая объемноцентрированная Γ_c^v . Группа преобразований для всех трех типов (O_h – Шенфлис, $m \bar{3} m$ – Германн-Моген) содержит 48 элементов симметрии. В R_3 голоэдрическая группа кубической сингонии 3-неприводима. Семейства, содержащие такую группу: 21, 44, 55, 71, 74, 80. Те семейства, в которые 3-неприводимая группа входит однократно – 21, 44, 55, 71, 74 и действует в R_3 , имеют ортогональные подпространства, отвечающие триклинной, моноклинной, ромбической, тетрагональной и гексагональной сингониям соответ-

ственно. Семейство, в которое 3-неприводимая группа входит дважды – 80. В этом семействе группа $m\bar{3}m$ реализуется в двух ортогональных подпространствах R_3 , голоэдрическая точечная группа является прямым произведением групп $m\bar{3}m$, число элементов симметрии $2 \cdot 304 = 48^2$, число классов Браве равно шести.

Далее необходимо учесть то обстоятельство, что R_3 подпространства, формирующие пространство R_6 , должны быть трансляционно совместимы. При установлении трансляционной совместимости, естественно, необходимо учитывать схему подчинения сингоний. Обратимся к таблице 1 с этих позиций. Семейства 54 и 74 отвечают подпространству R_3 гексагональной сингонии и ортогональным подпространствам тетрагональной и кубической сингоний соответственно. Согласно схеме подчинения сингоний, R_3 подпространства этих сингоний трансляционно не совместимы, что

не позволяет рассматривать эти семейства как пригодные для описания сложных кристаллов с двумя подрешетками.

Помещение подрешеток высших сингоний в триклинную или моноклинную решетки возможно только при сохранении трансляционной симметрии высокосимметричной подрешетки. Это относится к семействам 8, 12, 14, 15, 18, 21, 29, 30, 44. В этом случае понижение симметрии до триклинной или моноклинной происходит за счет размещения подрешеток в низкосимметричных точках примитивной ячейки, то есть за счет понижения точечной симметрии. В качестве примера можно привести FeS_2 и NiS_2 , в одной из своих фаз кристаллизующихся с ПГ C^1 , полностью теряющей точечную симметрию, но сохраняющей трансляционную симметрию простой кубической решетки.

Таблица 1

Семейства в R_6 , содержащие прямые произведения подгрупп, действующих в R_3 ортогональных инвариантных подпространствах

№	Nfp	$ H $	$ B $	<i>R-приводимость</i>	<i>Символ</i>
4	12	4	1	$(1+1+1)+(1+1+1)$	$\bar{1}3 \perp \bar{1}3$
8	10	8	2	$(1+1+1)+(1+1)+1$	$\bar{1}3 \perp 2 \perp m$
12	9	16	4	$(1+1+1)+1+1+1$	$\bar{1}3 \perp mmm$
13	8	16	3	$(1+1)+1+(1+1)+1$	$2 \perp m \perp 2 \perp m$
14	8	32	2	$2+1+(1+1+1)$	$4m \perp m \perp \bar{1}3$
15	8	48	1	$2+1+(1+1+1)$	$6m \perp m \perp \bar{1}3$
18	7	32	8	$(1+1)+1+1+1+1$	$2 \perp m \perp mmm$
21	7	96	3	$3+(1+1+1)$	$m\bar{3}m \perp \bar{1}3$
28	6	64	10	$1+1+1+1+1+1$	$mmm \perp mmm$
29	6	64	4	$2+1+(1+1)+1$	$4m \perp m \perp 2 \perp m$
30	6	96	2	$2+1+(1+1)+1$	$6m \perp m \perp 2 \perp m$
40	5	128	8	$2+1+1+1+1$	$4m \perp m \perp mmm$
42	5	192	4	$2+1+1+1+1$	$6m \perp m \perp mmm$
44	5	192	6	$3+(1+1)+1$	$m\bar{3}m \perp 2 \perp m$
53	4	256	3	$2+1+2+1$	$4m \perp m \perp 4m \perp m$
54	4	384	2	$2+1+2+1$	$6m \perp m \perp 4m \perp m$
55	4	384	12	$3+1+1+1$	$m\bar{3}m \perp mmm$
57	4	576	1	$2+1+2+1$	$6m \perp m \perp 6m \perp m$
71	3	768	6	$3+2+1$	$m\bar{3}m \perp 4m \perp m$
74	3	1152	3	$3+2+1$	$m\bar{3}m \perp 6m \perp m$
80	2	2304	6	$3+3$	$m\bar{3}m \perp m\bar{3}m$

Метрические тензоры семейств, приведенных в таблице 1

a g h 0 0 0 b i 0 0 0 0 c 0 0 0 0 0 d j k 4 e l f	a g h 0 0 0 b i 0 0 0 0 c 0 0 0 0 0 d j 0 8 e 0 f	a g h 0 0 0 b i 0 0 0 0 c 0 0 0 0 0 d 0 0 12 e 0 f	a g 0 0 0 0 b 0 0 0 0 0 c 0 0 0 0 0 d h 0 13 e 0 f	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b 0 0 0 0 0 c g h 14 d i 15 e
a g 0 0 0 0 b 0 0 0 0 0 c 0 0 0 0 0 d 0 0 18 e 0 f	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b g h 21 c i d	a 0 0 0 0 0 b 0 0 0 0 0 c 0 0 0 0 0 d 0 0 28 e 0 f	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b 0 0 0 0 0 c h 0 29 d 0 30 e	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b 0 0 0 0 0 c 0 0 40 d 0 42 e
a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b h 0 44 c 0 d	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b 0 0 0 0 0 53 c 0 0 54 c 0 57 d	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b 0 0 55 c 0 d	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b 0 0 71 b 0 74 c	a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 a 0 0 0 0 0 b 0 0 80 b 0 b

Рассмотрим в качестве примера кристаллы с решеткой флюорита CaF_2 , имеющие Γ_c^f решетку, ПГ симметрии № 225 O_h^5 . К этой же симметрии относятся и структура антифлюорита, являющаяся обратной структуре флюорита в смысле взаимной замены анионов и катионов. Структура флюорита может быть сформирована из двух кубических подрешеток анионов и катионов, при этом катионы занимают позиции в узлах Γ_c^f подрешетки с периодом a , атомы аниона –

в узлах Γ_c подрешетки с периодом $a/2$, сдвинутой относительно катионной подрешетки на четверть пространственной диагонали кубической элементарной ячейки.

На рис. 4 представлены МДВ (а) и ЗБ (б) кристалла и подрешеток структуры флюорита. В таблице 3 приведены генерирующая матрица и метрический тензор в R_6 для этой структуры.

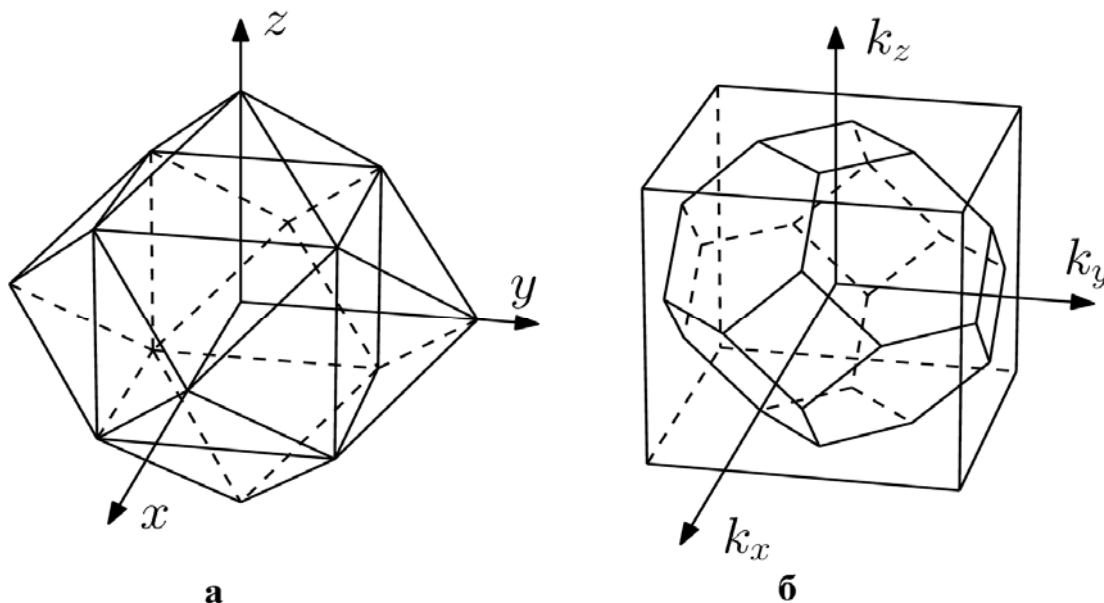


Рис. 4. МДВ (а) и ЗБ (б) подрешетки кристалла со структурой флюорита

Генерирующая матрица и метрический тензор в R_6 для кристаллов с решеткой флюорита

Генерирующая матрица						Метрический тензор					
0	$a/2$	$a/2$	0	0	0	$a^2/2$	$a^2/4$	$a^2/4$	0	0	0
$a/2$	0	$a/2$	0	0	0	$a^2/4$	$a^2/2$	$a^2/4$	0	0	0
$a/2$	$a/2$	0	0	0	0	$a^2/4$	$a^2/4$	$a^2/2$	0	0	0
0	0	0	$a/2$	0	0	0	0	0	$a^2/4$	0	0
0	0	0	0	$a/2$	0	0	0	0	0	$a^2/4$	0
0	0	0	0	0	$a/2$	0	0	0	0	0	$a^2/4$

В R_6 структура флюорита относится к семейству 80, имеет $(48)^2$ точечных элементов симметрии и предложенный символ $m\bar{3}t \perp t\bar{3}t$ (таблица 1). Точечные элементы симметрии группы $m\bar{3}t$ действуют независимо в ортогональных R_3 подпространствах – подпространствах анионной и катионной подрешеток. Однако трансляционная симметрия этих подрешеток оказывается разной как в прямом, так и обратном пространствах, при этом трансляционная симметрия кристалла и катионной подрешетки одинакова. Объем ЗБ кристалла и катионной подрешетки в два раза меньше объема ЗБ анионной подрешетки, поэтому ЗБ последней необходимо перестроить в ЗБ кристалла – то есть провести разложение неприводимых звезд волновых векторов анионной подрешетки по неприводимым звездам волновых векторов кристалла. На этой основе можно выполнять качественный анализ спектров элементарных возбуждений кристаллов с решеткой флюорита и антифлюорита.

3. Исследование электронных и колебательных спектров на основе метода подрешеток. Метод исследования генезиса зонных спектров кристаллов, основанный на анализе симметрии подрешеток, изложен в [6]. Проанализируем строение энергетических зон кристалла с позиции зонных состояний подрешеток. Кристаллический потенциал $V_L(\mathbf{r})$ представим в форме:

$$V_L(\mathbf{r}) = \sum_S V_S(\mathbf{r}) + \Delta W_{LS}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где $V_S(\mathbf{r})$ – потенциалы подрешеток, $\Delta W_{LS}(\mathbf{r})$ – потенциал, отвечающий за гибридизацию подрешеточных состояний. Введем далее векторы обратной решетки кристалла и подрешеток, которые обозначим $\mathbf{b}_i(\Gamma_L)$ и $\mathbf{b}_j(\Gamma_S)$ ($i, j = 1, 2, 3$) соответственно. Разложение потенциалов в ряды Фурье запишутся:

$$\begin{cases} V_L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}_i(\Gamma_L)} V(\mathbf{b}_i(\Gamma_L)) \exp[i\mathbf{b}_i(\Gamma_L) \cdot \mathbf{r}], \\ V_S(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}_j(\Gamma_S)} V(\mathbf{b}_j(\Gamma_S)) \exp[i\mathbf{b}_j(\Gamma_S) \cdot \mathbf{r}], \\ \Delta W_{LS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}_i(\Gamma_L)} \Delta W(\mathbf{b}_i(\Gamma_L)) \exp[i\mathbf{b}_i(\Gamma_L) \cdot \mathbf{r}]. \end{cases} \quad (9)$$

Суммирование ведется по всем соответствующим векторам обратной решетки, $V(\mathbf{b}_i(\Gamma_L))$, $V(\mathbf{b}_j(\Gamma_S))$,

$\Delta W(\mathbf{b}_i(\Gamma_L))$ – форм-факторы потенциалов. Величины форм-факторов определяют расщепления энергетических зон, рассеяние волн, взаимодействующих с электронами кристаллической решетки. Действие форм-факторов в обратном пространстве определяется границами ЗБ, которые будут разными для кристалла и подрешеток при наличии подрешеток с отличными от кристаллической решетками Браве.

Поскольку примитивная ячейка кристалла вмещает в себя примитивные ячейки всех подрешеток, объем ее ЗБ меньше либо равен объему ЗБ любой подрешетки, при этом наибольшей оказывается ЗБ подрешетки с наименьшим объемом элементарной ячейки. Из-за трансляционной совместимости всех подрешеток с кристаллической решеткой их ЗБ могут быть перестроены в ЗБ кристалла. Перестройка векторов ЗБ подрешеток \mathbf{k}_S в векторы ЗБ кристалла \mathbf{k}_L производится согласно соотношению:

$$\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S + \sum_{i=1}^3 n_i(\Gamma_L | \Gamma_S) \mathbf{b}_i(\Gamma_L), \quad (10)$$

где $n_i(\Gamma_L | \Gamma_S)$ – целые числа, $\mathbf{b}_i(\Gamma_L)$ – векторы обратной решетки кристалла. При перестройке ЗБ подрешеток в ЗБ кристалла необходимо принять во внимание точечную симметрию, которая может оказаться выше для подрешетки по отношению к кристаллической. В таком случае необходимо провести разложение неприводимых представлений групп симметрии подрешетки по кристаллическим. Это разложение начинается с установления соответствия между неприводимыми звездами представлений подрешеток и кристаллической решетки с использованием соотношения (19), а далее ведется разложение неприводимых представлений групп волновых векторов. В итоге устанавливается генезис зонного спектра кристалла из подрешеточных состояний.

Размещение энергетических зон подрешеток в ЗБ кристалла приводит к появлению вырождений, обусловленных двумя факторами:

- а) трансляционные вырождения, возникающие при свертывании спектров подрешеток;
- б) вырождения, обусловленные более высокой точечной симметрией подрешеток, если таковая имеется.

Эти вырождения снимаются при учете гибридизации подрешеточных состояний, величины расщеплений определяются форм-факторами $\Delta W(\mathbf{b}_i(\Gamma_L))$. В

случае слабой гибридизации подрешеточных состояний хорошим нулевым приближением к зонному спектру кристалла будет спектр «свернутых» подрешеточных состояний, расщепления в котором могут быть вычислены, например, по теории возмущений.

Сильная гибридизация каких-либо подрешеток означает наличие между ними связи типа ковалентной, что проявляется в образовании молекулярных комплексов либо ковалентно связанных каркасов. Здесь, в зависимости от ситуации, подрешетки могут выбираться не в форме простых решеток Браве, а решеток с базисом, либо могут быть введены некоторые «усредненные», виртуальные подрешетки, в которых уже учтена наиболее сильная, ковалентная составляющая химической связи.

В качестве примера приведем кристаллы с решеткой флюорита. Подрешеточная структура этого кристалла описана в предыдущем разделе, МДВ и ЗБ кристалла и подрешеток представлены на рис. 4. Разложение неприводимых звезд волновых векторов анионной подрешетки на неприводимые звезды представлений группы симметрии кристалла представлено в таблице 4. Из таблицы видно, что в симметричных точках и на линиях ЗБ кристалла возникают трансляционные вырождения, обусловленные свертыванием зонного спектра анионной подрешетки.

Элементарная ячейка флюорита CaF_2 содержит два семивалентных аниона (F) и один двухвалентный катион (Ca), число валентных электронов в ЗБ равно 16 и энергетический спектр валентной зоны CaF_2 состоит из 8 ветвей. Валентный зонный спектр 2-кратно заряженной анионной подрешетки аниона в ЗБ ПК решетки содержит 4 ветви, что естественно, так как ЗБ ПК подрешетки в два раза больше ЗБ кристалла.

Зонный спектр флюорита, рассчитанный в рамках теории функционала плотности методом псевдопотенциала, представлен на рис. 5. На этом же рисунке изображены зонные спектры заряженной подрешетки фтора – исходный спектр в ЗБ анионной подрешетки и свернутый спектр в результате помещения спектра подрешетки фтора в ЗБ кристалла.

Как видно из рисунка, свернутый зонный спектр заряженной подрешетки фтора повторяет все особенности кристаллического зонного спектра в области валентной зоны. Двукратное вырождение в точках L и X, возникшее при свертывании, может быть снято с применением теории возмущений. Сложные топологические особенности верхней валентной зоны CaF_2 можно воспринять как чисто случайные, возникшие за счет пересечения различных ветвей спектра. Однако проведенный анализ показывает, что эти особенности не случайные, а являются результатом свертывания спектра анионной подрешетки.

Уравнения динамики кристаллической решетки принципиально отличаются от зонного уравнения. Если электронная подсистема может рассматриваться как единая из-за принципа эквивалентности частиц (все электроны имеют одинаковые массы, заряд и спин) и отнесение электронов к какой-либо подрешетке заведомо условно, то уравнения динамики решетки с самого начала записываются с учетом конкретных характеристик структурных элементов – масс и параметров сил связи. Фактически здесь возникает многомерное пространство степеней свободы, симметрию которого и нужно исследовать. Такое исследование детально проведено в [7].

Таблица 4

Разложение неприводимых звезд представлений группы симметрии анионной подрешетки по неприводимым звездам кристалла со структурой флюорита

Решетка кристалла		Подрешетка	
тип звезды	векторы звезды (ед. $2\pi/a$)	тип звезды	векторы звезды (ед. $2\pi/a$)
Γ	(0, 0, 0)	Γ_R	(0, 0, 0) (1, 1, 1)
X	(0, 1, 0)	X	(0, 1, 0)
W	(1/2, 1, 0)	Z_0	(1/2, 1, 0)
L	(1/2, 1/2, 1/2)	Λ_0	(1/2, 1/2, 1/2)
Σ_0	(1, 1, 0)	M	(1, 1, 0)
Δ	(0, 2μ , 0), $-1/2 < \mu < 1/2$	$\Delta\Gamma'$	(0, 2μ , 0), $-1/2 < \mu < 1/2$ (1, 2μ , 1), $-1/2 < \mu < 1/2$
Z	(2μ , 1, 0), $-1/4 < \mu < 1/4$	Z	($1+2\mu$, 0, 1), $-1/2 < \mu < -1/4$ (2μ , 1, 0), $-1/4 < \mu < 1/4$ ($-1+2\mu$, 0, 1), $1/4 < \mu < 1/2$
Σ	(2μ , 2μ , 0), $-3/8 < \mu < 3/8$	Σ S'	($1+2\mu$, $1+2\mu$, 1), $-1/2 < \mu < -3/8$ (2μ , 2μ , 0), $-3/8 < \mu < 3/8$ ($-1+2\mu$, $-1+2\mu$, 1), $3/8 < \mu < 1/2$ ($1+2\mu$, $1+2\mu$, 1), $-1/2 < \mu < -1/8$ (2μ , 2μ , 1), $-1/8 < \mu < 1/8$ ($-1+2\mu$, $-1+2\mu$, 1), $1/8 < \mu < 1/2$
Λ	(μ , μ , μ), $-1/2 < \mu < 1/2$	Λ	($1+2\mu$, $1+2\mu$, $1+2\mu$), $-1/2 < \mu < -1/4$ (2μ , 2μ , 2μ), $-1/4 < \mu < 1/4$ ($-1+2\mu$, $-1+2\mu$, $-1+2\mu$), $1/4 < \mu < 1/2$

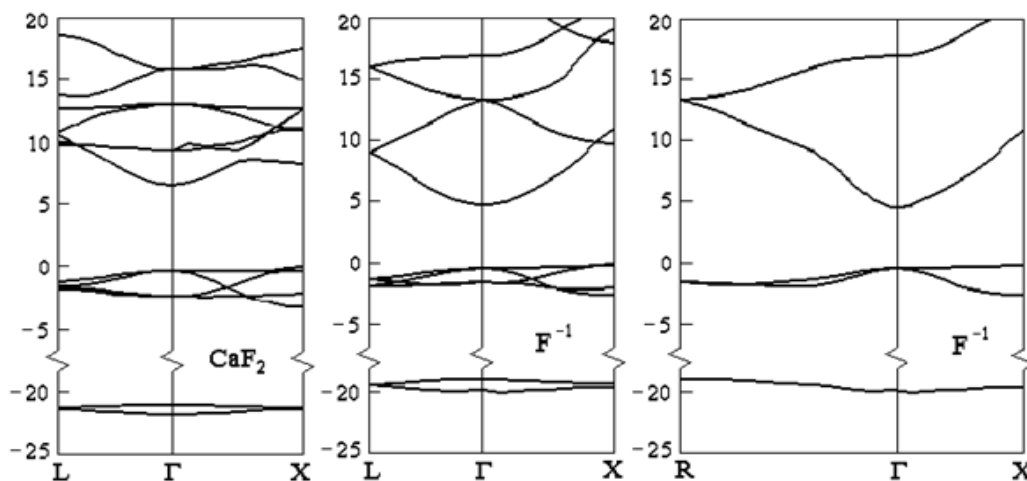


Рис. 5. Зонные спектры кристалла CaF_2 и заряженной подрешетки F^{-1} (значения энергии даны в эВ). На крайнем правом рисунке изображен зонный спектр подрешетки F^{-1} в ЗБ ПК-подрешетки фтора, на среднем рисунке изображен зонный спектр подрешетки F^{-1} в ЗБ кристалла CaF_2 в результате свертки

Рассмотрим сложную кристаллическую структуру с r частицами в элементарной ячейке, координаты которых обозначим $\mathbf{R}(v)$ ($v = 1, 2, \dots, r$). Предположим далее, что рассматриваемую кристаллическую структуру можно представить как совокупность k вставленных друг в друга подрешеток Браве. Если в элементарной ячейке кристалла все атомы различны, то число подрешеток k будет равно числу частиц в элементарной ячейке r , трансляционная симметрия подрешеток и кристалла будет одинаковой. Что касается точечной симметрии, то она может быть выше у подрешеток, чем у кристалла, если их начала отсчета помещены в низкосимметричные точки элементарной ячейки. Если же в элементарной ячейке имеются одинаковые частицы, расстояния между которыми находятся в рациональном отношении к параметрам кристаллической решетки, то появляется возможность введения подрешеток с объемами элементарных ячеек

меньшими, чем объем элементарной ячейки кристалла.

Начала отсчета для каждой подрешетки $\mathbf{c}^{(S)}$ ($S = 1, 2, \dots, k$) целесообразно совместить с векторами $\mathbf{c}^{(S)} \in \mathbf{R}(v)$, при этом часть одинаковых атомов в элементарной ячейке окажутся связанными друг с другом векторами трансляций подрешеток. Здесь целесообразно ввести двойную индексацию частиц – наряду с номером частицы в элементарной ячейке v ввести номер подрешетки S :

$$\mathbf{R}(vS) = \mathbf{c}(vS) + \mathbf{n}(vS), \quad (11)$$

где векторы $\mathbf{n}(vS)$ равны нулю для случая, когда число подрешеток k равно числу атомов в примитивной ячейке r , и отличны от нуля при $k < r$ и тогда они связывают начала отсчета S -й подрешетки с v -м атомом элементарной ячейки.

В соответствии с нумерацией частиц (20) динамическая матрица размерности $3r \times 3r$ может быть записана в форме блоков:

$$D^{(L)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \dots & v & 1 & 2 & \dots & \dots & v & v+1 & \dots & \dots & \dots & r-1 & r \\ \mu & s^{s^s} & & 1 & \dots & & s & & & & & k & \\ \hline 1 & & & & & & & & & & & & \\ 2 & & 1 & \hat{D}_{11} & \dots & & \hat{D}_{1S} & & & & & \hat{D}_{1k} & \\ \vdots & & \vdots & & & & & & & & & & \\ \vdots & & \vdots & & & & & & & & & & \\ v & & & & & & & & & & & & \\ v+1 & & S & \hat{D}_{S1} & \dots & & \hat{D}_{SS} & & \dots & & & \hat{D}_{Sk} & \\ \vdots & & \vdots & & & & & & & & & & \\ \vdots & & \vdots & & & & & & & & & & \\ \vdots & & \vdots & & & & & & & & & & \\ r-1 & & k & \hat{D}_{k1} & \dots & & \hat{D}_{kS} & & \dots & & & \hat{D}_{kk} & \\ r & & & & & & & & & & & & \end{pmatrix}, \quad (12)$$

диагональные блоки $D_{11}, \dots, D_{SS}, \dots, D_{kk}$ отвечают взаимодействию атомов в отдельных подрешетках, недиагональные $D_{sk} \dots$ – взаимодействию подрешеток друг с другом.

Динамическая матрица подчиняется известным соотношениям, вытекающим из однородности и изотропности пространства, симметрии кристаллической решетки, а также условием совместимости микроскопической теории и теории упругости. При наличии в

кристаллическом соединении высокосимметричных подрешеток динамическую матрицу (12) необходимо еще подчинить дополнительным требованиям, вытекающим из этой подрешеточной симметрии. Учет дополнительной симметрии динамической матрицы позволяет провести качественный анализ колебательных спектров без проведения вычислений и интерпретировать некоторые их особенности, если спектры вычислены. К таким особенностям относятся прежде всего квазивырождения, возникающие за счет более высокой симметрии подрешеток. Трансляционные квазивырождения возникают при условии, если объем примитивной ячейки подрешетки меньше объема примитивной ячейки кристалла, и такие вырождения находятся путем свертывания ветвей спектров, относящихся к подрешеткам в ЗБ кристалла. Квазивырождения могут быть также обусловлены более высокой, чем кристаллическая, точечной симметрией подрешеток. Такие квазивырождения устанавливаются путем разложения неприводимых представлений кристаллографических групп подрешеток по неприводимым представлениям группы симметрии кристалла. Что касается величины расщепления в области квазивырождений, то она будет тем меньше, чем больше разница атомных масс подрешеток и чем меньше силовые постоянные взаимодействия подрешеток.

Проиллюстрируем изложенное на примере кристалла с решеткой флюорита. Динамическая матрица (12) в случае структуры флюорита ($r = 3$) имеет размерность 9×9 и может быть записана в виде блоков трехмерных матриц, каждая из которых отвечает определенному типу атомов или взаимодействию между ними:

$$D^{(L)}(\mathbf{k}) = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix}, \quad (13)$$

где блок D_{11} отвечает атомам металла, двумерный блок – атомам фтора; блоки D_{12} , D_{13} , D_{21} , D_{31} – взаимодействию металла и фтора. Двумерный блок пред-

ставляет собой динамическую матрицу простой кубической решетки, составленную из атомов аниона, с удвоенной элементарной ячейкой. При этом $D_{22} = D_{33}$, а в точке L ЗБ кристалла $D_{23} = D_{32} = 0$. Таким образом, в этой точке для подрешетки фтора имеет место вырождение фононных ветвей, обусловленное «свертыванием» ветви из ЗБ кислорода в ЗБ кристалла. Далее в расчете использовалась модель «замороженных» подрешеток. В этой модели $D_{12} = D_{13} = D_{21} = D_{31} = 0$, но это не означает, что исключается взаимодействие металла и аниона, взаимодействие между ними входит через силовые матрицы в диагональных элементах динамической матрицы. Фактически при «замораживании» подрешеток взаимодействие металл-анион учитывается в первом порядке теории возмущений, второй порядок учитывается при «размораживании» – учете недиагональных элементов D_{12} , D_{13} , D_{21} , D_{31} . Дальнейшие вычисления фононных спектров кристалла и подрешеток выполнялись в изложенной модели.

На рис. 6 представлены результаты вычислений колебательных спектров кристалла PbF_2 и его «замороженных» подрешеток в модели жестких ионов [8]. В центральной части рисунка приведен фононный спектр кристалла, светлыми и темными кружками обозначены экспериментальные данные по нейтронному рассеянию. В правой части рисунка представлены фононные спектры подрешетки фтора (точечные линии) в «замороженной» подрешетке металла и подрешеток металла в «замороженной» подрешетке фтора (сплошные линии). В фононном спектре подрешетки фтора в точке L ЗБ имеет место вырождение частот, обусловленное «свертыванием» ветвей из ЗБ фтора в ЗБ кристалла. «Размораживание» подрешеток и взаимодействие их колебаний приводит к снятию вырождения, однако, как это видно из центральной части рисунка, соответствующие расщепления невелики, что обусловлено существенным различием масс анионов и катионов. В фононных спектрах подрешеток отсутствуют акустические ветви, поскольку условия их реализации выполняются для полной динамической матрицы (21), а не ее отдельных блоков.

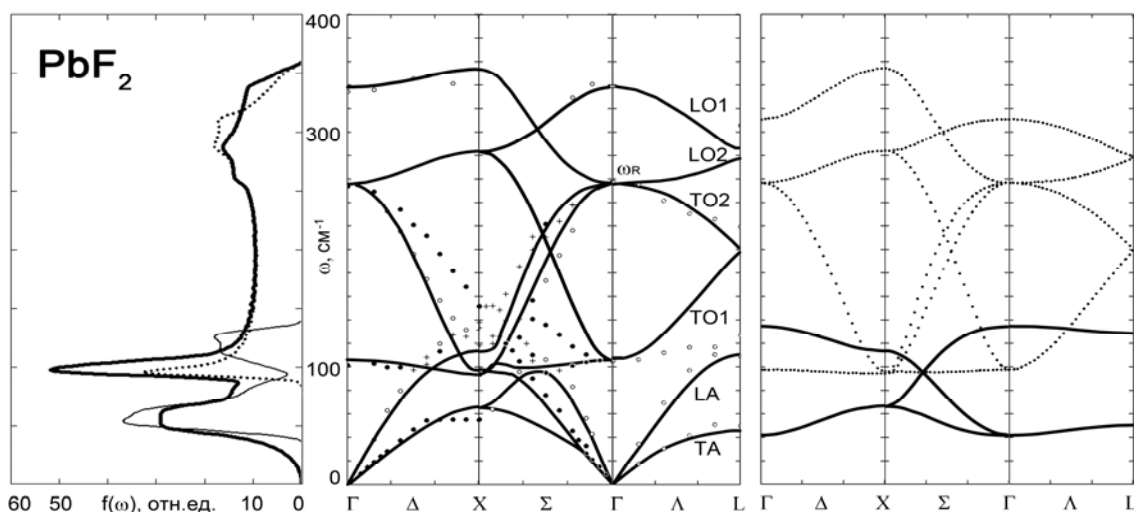


Рис. 6. Фононные спектры, плотности фононных частот кристалла PbF_2 и его подрешеток

Сравнение фононных спектров кристаллов (центральная часть рисунка) со спектрами подрешеток (правая часть рисунка) показывает, что оптические ветви кристаллов чрезвычайно близки к спектрам подрешетки фтора в «замороженной» подрешетке металла. В левой части рисунка приведены плотности фононных частот кристалла и подрешеток металла и фтора. Кристаллическая плотность представлена жирной линией, подрешетки металла – тонкой, а фтора – точечной. Из рисунка видно, что в высокочастотной области плотность фононных частот кристалла оказывается достаточно близкой к плотности частот подрешетки фтора, а в низкочастотной области основные особенности кристаллической плотности частот коррелируют с особенностями плотности частот подрешетки металла.

Полученные результаты показывают, что метод подрешеток позволяет установить некоторые интересные особенности частотных спектров сложных кристаллических соединений. В случае соединений с существенно различающимися массами частиц в подрешетках (на примере PbF_2) показано, что полный фононный спектр кристалла достаточно хорошо количественно (оптические ветви) или качественно (акустические ветви) описывается спектрами в поле «замороженных» подрешеток. Это позволяет оценивать различные статистические и термодинамические характеристики кристалла в названной простой модели.

4. Заключение. Развиваемый нами в последние годы метод структурных подрешеток показал себя эффективным при решении многих задач кристаллографии, кристаллохимии и физики конденсированного состояния.

1. В области кристаллографии представление сложных кристаллических структур совокупностью подрешеток Браве позволяет исследовать внутреннюю «скрытую» симметрию кристаллического соединения, обусловленную возможной более высокой симметрией подрешеток по сравнению с федоровской группой

сложного кристаллического соединения. Несмотря на то, что эта симметрия за счет взаимодействия подрешеток не является точной (псевдосимметрия), она проявляется в физических и физико-химических свойствах кристалла. Развитием кристаллографического подхода к исследованию свойств твердых тел является применение многомерных кристаллических пространств для описания структуры соединения, построенного из подрешеток Браве, использование классификации Делоне кристаллических решеток, на основе которой сформулирован метод построения трансляционно совместимых МДВ, найден граф подчинения сортов Делоне по принципу повышения симметрии.

2. В области кристаллохимии разработан новый подход к анализу химической связи на основе исследования вкладов электронной плотности подрешеток в полную электронную плотность кристалла и введения понятия разностной электронной плотности, учитывающий эффект гибридизации подрешеток. С применением этого подхода установлены новые особенности химической связи сложных кристаллических соединений с преимущественно ионной, ионно-молекулярной и ионно-ковалентной типами химической связи.

3. В области физики конденсированного состояния развит метод исследования генезиса электронных и колебательных спектров сложных кристаллических соединений из состояний их подрешеток. Установлены особенности электронных и колебательных спектров, обусловленные более высокой симметрией подрешеток: вырождения и квазивырождения спектров, возникающие за счет свертывания ветвей спектров из ЗБ подрешеток в ЗБ кристалла, а также вызванные более высокой точечной симметрией подрешеток. Новые возможности для анализа фазовых переходов в сложных кристаллических соединениях представляет найденный граф подчинения сортов Делоне по принципу повышения симметрии.

Литература

1. Поплавной, А. С. Многомерные кристаллические пространства с трансляционно совместимыми подпространствами / А. С. Поплавной // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 6. – С. 10 – 14.
2. Поплавной, А. С. Кристаллы с подрешетками и их симметрия в многомерных кристаллических пространствах / А. С. Поплавной // Кристаллография. – 2006. – Т. 49. – № 10. – С. 277 – 280.
3. Поплавной, А. С. Симметрия кристаллов, составленных из двух подрешеток Браве в шестимерных кристаллических пространствах / А. С. Поплавной // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 181 – 186.
4. Report of a Subcommittee on the Nomenclature of n-Dimensional Crystallography. II. Symbols for geometric crystal classes, Bravais classes and space groups / T. Janssen [et al.] // Acta Cryst. – 2002. – V. A58. – P. 605 – 621.
5. Report of a Subcommittee on the Nomenclature of n-Dimensional Crystallography. I. Symbols for point-group transformations, families, systems and geometric crystal classes / T. Janssen [et al.] // Acta Cryst. – 1999. – V. A55. – P. 761 – 782.
6. Поплавной, А. С. Симметрия подрешеток и генезис спектров элементарных возмущений в кристаллах / А. С. Поплавной // Материаловедение. – 2005. – № 9. – С. 2 – 7.
7. Поплавной, А. С. Симметрия фононных спектров в кристаллах с подрешетками / А. С. Поплавной // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 7. – С. 31 – 38.
8. Теория физических и физико-химических свойств кристаллических соединений с различным типом химической связи / под общ. ред. А. С. Поплавного. – Кемерово: КемГУ, 2012. – 400 с.

Информация об авторе:

Поплавной Анатолий Степанович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, popl@kemsu.ru.

Anatoly S. Poplavnoy – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 26.02.2014 г.