КРИСТАЛЛЫ С ПОДРЕШЕТКАМИ И ИХ СИММЕТРИЯ В МНОГОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВАХ

Поплавной А.С.
Кемеровский государственный университет
650043, Кемерово, Россия

Понятие подрешеток кристаллов оказывается полезным при решении многих задач. В частности это обусловлено тем, что симметрия каких-либо подрешеток может быть выше симметрии федоровской группы кристалла. Эта более высокая «скрытая» симметрия будет проявляться тем или иным путем в физических и физико-химических свойствах твердых тел. Так, в [1] на основе метода подрешеток установлены принципиально новые особенности химической связи рядов диэлектрических кристаллов, в [2] некоторые свойства зонных спектров диэлектриков объяснены на основе их генезиса из подрешеточных состояний. Более высокая по сравнению с кристаллической симметрия подрешеток может быть учтена путем перехода от трехмерного к многомерному кристаллическому пространству. Описание геометрии многомерного кристаллического пространства можно найти, например, в [3].

Пусть кристалл, трансляционная симметрия которого относится к Γ_L, составлен из k подрешеток, относящихся к решеткам Браве Γ_S. Координаты узлов подрешеток в примитивной элементарной ячейке кристалла обозначим $\vec{\tau}(\Gamma_S)$, где S=1, 2,…, k; элементарные векторы трансляций кристаллической решетки – $\vec{a}_i(\Gamma_L)$ (i=1, 2, 3) и подрешеток – $\vec{b}_j(\Gamma_S)$ (j=1, 2, 3). Подрешетки должны быть трансляционно совместимы с кристаллической решеткой, что может быть достигнуто с помощью соотношения:

$$\vec{a}_i(\Gamma_L) = \sum_{j=1}^{3} \left(\Gamma_L \mid \Gamma_S\right)_{ij} \vec{b}_j(\Gamma_S), \tag{1}$$

где матрицы $(\Gamma_L \mid \Gamma_S)$ составлены из целых чисел. Из-за трансляционной неэквивалентности подрешеток (разный тип решетки Браве) их подгруппы трансляций T_S могут быть только шире группы T_L: $T_S \supset T_L$; одна из подрешеток будет иметь подгруппу трансляций T_L. По этой причине иногда удобно вместо индекса кристалла L ввести общий индекс подрешеток S, обозначив, например, $L=S=1$, $\vec{a}_i(\Gamma_L) = \vec{b}_i(\Gamma_{S=1})$ и т.п. Ясно, что соотношения совместимости (1) могут также действовать не только между векторами элементарных трансляций решетки и подрешеток, но и векторами некоторых подрешеток, следовательно, эти соотношения можно переписать в более общем виде:

$$\vec{b}_i(\Gamma_S) = \sum_{j=1}^{3} \left(\Gamma_S \mid \Gamma_{S'}\right)_{ij} \vec{b}_j(\Gamma_{S'}), \tag{2}$$

Итак, реальная сложная кристаллическая решетка в трехмерном евклидовом пространстве инвариантна только относительно $T_L=T_1$, но не инвариантна относительно T_S (S=2, 3,…, k). Следовательно, для учета полной трансляционной симметрии кристалла необходимо ввести пространство размерности $3k$ – R^{3k}. В качестве базиса решетки в R^{3k} естественно выбрать набор из $3k$ векторов, составленных из векторов элементарных трансляций кристалла и подрешеток

$$\vec{b}^{3k} = \left[0, 0, ..., \vec{b}_j(\Gamma_S), ...\right], \; (j=1,\ 2,\ 3;\ S=1,\ 2,…,k). \tag{3}$$

Здесь, для удобства печати, вектор-столбец записан в форме строки. За начало отсчета в пространстве R^{3k} можно выбрать $3k$-вектор $\vec{\tau}(\Gamma_S)$ (S=1, 2,…, k), либо отнести начало отсчета к нулевому вектору, в зависимости от решаемой задачи.

Структура пространства R^{3k} зависит от того, из одинаковых или различных атомов составлены подрешетки Γ_S. Если все подрешетки составлены из различных сортов атомов, то R^{3k} распадается на прямую сумму трехмерных ортогональных подпространств подрешеток R_S^3

$$R^{3k} = R_1^3 \oplus R_2^3 \oplus \ldots \oplus R_k^3 . \tag{4}$$

Произвольный вектор переноса в таком пространстве будет представлять собой вектор с $3k$-компонентами, из которых ненулевыми будут только отвечающие трансляциям в подпространстве R_S^3 какой-либо из подрешеток; векторов с ненулевыми компонентами в двух или более подпространствах R_S^3 не будет.

Другой крайний случай реализуется тогда, когда все подрешетки будут составлены из одинаковых атомов. В этом случае прямую сумму (4) можно расширить на полное пространство R^{3k} путем включения в произвольный вектор трансляции любых целочисленных комбинаций векторов элементарных ячеек подрешеток $\vec{b}_i(\Gamma_S)$ (i=1, 2, 3; S=1, 2,…, k). С точки зрения трехмерного физического пространства такое расширение обусловлено тем, что координационные сферы любого атома будут содержать атомы из любой подрешетки, следовательно, для вычисления расстояний необходимо использовать векторы элементарных трансляций всех подрешеток. Это уже дополнительная трансляционная симметрия, отражающая совокупный дальний порядок всех подрешеток из одинаковых атомов.

В общем случае в примитивной элементарной ячейке сложного кристалла может находиться $l<k$ различных и $k-l$ одинаковых атомов, тогда пространство R^{3k} распадается на прямую сумму

$$R^{3k} = R_1^3 \oplus R_2^3 \oplus \ldots \oplus R_l^3 \oplus R^{3(k-l)} \tag{5}$$

Из требований совместимости (1, 2) вытекает также и то, что точечная симметрия кристалла не может быть выше точечной симметрии подрешеток. Следовательно, группа точечной симметрии кристалла G_L должна либо совпадать, либо быть подгруппой точечной группы подрешетки $G_S \supset G_L$. Элементы точечной симметрии $g_S \in G_S$ подрешетки Γ_S будут действовать в подпространстве R_S^3 пространства R^{3k}. Соответствующие матрицы преобразований симметрии запишутся

$$R_{ij}^{SS'} = R_{ij}^S \delta_{SS'} + \delta_{ij}(1-\delta_{SS'}) \quad (i, j=1, 2, 3;\ S,\ S'=1, 2, \ldots, k), \tag{6}$$

где R_{ij}^S – матрица точечного преобразования симметрии подрешетки Γ_S. В случае если все подрешетки кристалла содержат различные атомы и пространство R^{3k} разбивается на прямую сумму (4), элементами симметрии (6) и ограничивается точечная симметрия кристалла с подрешетками.

В этом случае в подпространстве каждой подрешетки R_S^3 реализуется соответствующая кристаллографическая группа симметрии, содержащая в качестве подгрупп трансляционную T_S и точечную G_S подгруппы. Эти подгруппы для подрешеток могут быть шире соответствующих подгрупп кристаллографической группы кристалла – T_L и G_L, что приводит к необходимости разложения неприводимых представлений групп симметрии подрешеток на неприводимые представления группы симметрии кристалла при анализе генезиса энергетических зон кристалла из подрешеточных состояний.

В общем случае (5) условия трансляционной совместимости (2) генерируют в $R^{3(k-l)}$ точечные элементы симметрии, задаваемые матрицей

$$R_{ij}^{SS'} = \left(\Gamma_S \mid \Gamma_{S'}\right)_{ij} \Lambda_{SS'} \ (i, j=1, 2, 3; S, S'=l+1, l+2, \ldots, k), \ \Lambda_{SS'} = \delta_{SF(S')}, \qquad (7)$$

где $F(S')$ – номер подрешетки, в которую матрица совместимости $\left(\Gamma_L \mid \Gamma_S\right)$ переводит подрешетку $\Gamma_{S'}$. В пространстве $R^{3(k-l)}$ операторы (7) отвечают преобразованиям самоподобия. Задача о нахождении дополнительных точечных элементов в пространстве $R^{3(k-l)}$, отличающихся от (6) и (7) в общем случае не решена и должна рассматриваться отдельно для каждого кристалла с подрешетками.

Простейшие случаи 6-мерных пространств на основе кубических решеток Браве обсуждены в теории квазикристаллов [3]. Путем построения обратных (сопряженных) пространств и анализа симметрии узельных плоскостей показано, что 6-мерное пространство на основе Γ_c решеток обладает симметрией икосаэдра P_{352}; на основе Γ_c^f – C_{235} (объемноцентрированное икосаэдральное); на основе Γ_c^v – F_{235} (гранецентрированное икосаэдральное). При обозначении икосаэдральных симметрий учтено, что Γ_c^v и Γ_c^f решетки являются взаимно сопряженными. Экспериментальными исследованиями установлено наличие структур P_{352} и C_{235} в реальных квазикристаллических сплавах [3].

Нами рассмотрены более сложные конструкции 6-мерных кристаллических пространств, составленных из разных сочетаний кубических подрешеток Γ_c, Γ_c^f, Γ_c^v с периодами решеток и подрешеток, различающимися вдвое. Показано, что и в таких пространствах будут реализовываться икосаэдральные симметрии, однако в этом случае возникнет необходимость выделять в одном из подпространств R_1^3 подгруппу трансляций, совпадающую с группой трансляций R_2^3. Например, если рассмотреть случай пространства R^6, образованного пространством Γ_c^f решетки и Γ_c подрешетки с периодом вдвое меньше периода Γ_c^f, тогда из векторов Γ_c можно образовать векторы решетки Γ_c^f, что и выделит в R^6 подпространство, обладающее симметрией C_{235}. Подобным же образом, сформировав R^6 из векторов Γ_c^v решетки и векторов Γ_c подрешетки с периодом вдвое меньше Γ_c^v, в R^6 можно выделить подпространство с симметрией F_{235}. Нетрудно рассмотреть также и сочетание решеток и подрешеток, образованных кубическими системами Браве Γ_c^f и Γ_c^v и соответствующие им R^6.

Список литературы:

1. Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ЖСХ. **42**, *5,* 860 (2001).
2. Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, А.В. Кособуцкий, А.С. Поплавной. ФТТ. **46**, *5*, 826 (2004).
3. C. Janot. Quasicrystals. Clarendon Press, Oxford (1994). 407 p.