

УДК 548.1:548.713

**ПСЕВДОСИММЕТРИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ  
С ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫМИ ПОДРЕШЕТКАМИ****А.С. Поплавной***Кемеровский государственный университет*

E-mail: popl@kemsu.ru

*Статья поступила 26 августа 2011 г.**С доработки — 24 января 2012 г.*

Обсуждаются особенности псевдосимметрии в кристаллических соединениях с высокосимметричными подрешетками. Более высокая по сравнению с кристаллической симметрией подрешеток проявляется в спектрах элементарных возбуждений в виде вырождений и квазивырождений. Топология ветвей спектров не связана с величиной параметра, оценивающего степень псевдосимметрии на основе доли электронной плотности, инвариантной относительно операций, отвечающих дополнительной симметрии.

**Ключевые слова:** псевдосимметрия, электронная плотность, подрешетки Браве, спектры элементарных возбуждений.

**ВВЕДЕНИЕ**

Некоторые тонкие симметричные особенности кристаллических структур, характерные для достаточно большого числа кристаллов, принято называть псевдосимметрией [1–3]. Известно несколько типов таких особенностей атомных структур кристаллов, которые обычно называются псевдосимметрическими или сверхсимметрическими. Обзор современного состояния исследований псевдосимметрии и список соответствующей литературы можно найти в [3]. Вопрос о физических причинах возникновения псевдосимметрии остается открытым. Из общих соображений появление псевдосимметрических особенностей можно связать, с одной стороны, с усложнением кристаллической структуры при росте числа атомов и с увеличением объема элементарной ячейки, с другой — с понижением устойчивости структуры при увеличении числа параметров элементарной ячейки. При этом происходит дополнительная упорядоченность части структуры.

Если атомная структура в целом инвариантна относительно пространственной группы  $G$ , а значительная часть — относительно некоторой надгруппы  $G_0 \in G$ , то операции  $g \in G_0/G$  определяют тип псевдосимметрии — трансляционную, поворотную, инверсионную и т.п. [3].

Достаточно большое число соединений сложного состава содержат подрешетки, симметрия которых выше симметрии соответствующих пространственных групп. Кристаллографическое описание структур с высокосимметричными подрешетками представлено в [4]. В работах [5, 6] развиты методы исследований особенностей электронных и колебательных спектров таких структур, в [7–9] — химической связи.

Кристаллы с высокосимметричными подрешетками могут обладать псевдосимметрией по отношению к трансляциям (если подгруппы трансляций высокосимметричных подрешеток шире подгруппы трансляций кристалла), точечным преобразованиям (если точечные группы подрешеток шире кристаллической точечной группы), а также одновременно по отношению к тем и другим. В работах [1, 3, 10] приведены результаты расчетов параметров, оценивающих сте-

пень трансляционной псевдосимметрии для некоторых рядов ионных и ионно-ковалентных кристаллов (точечную псевдосимметрию, там где она имеется, не оценивали). В частности, для геометрически подобных кристаллов (флюорита и антифлюорита) получены существенно различающиеся значения параметров, что обусловлено спецификой распределения электронной плотности. Вместе с тем, топология спектров элементарных возбуждений, обусловленная геометрическими особенностями кристаллической структуры [4—6], не зависит от величины параметра, оценивающего псевдосимметрию.

В представленной статье анализируются результаты двух подходов — псевдосимметрии [1—3] и методов, развитых в [4—9], — к исследованию свойств некоторых ионных и ионно-ковалентных кристаллов.

### ОПИСАНИЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ НА ЯЗЫКЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Наиболее наглядный способ описания псевдосимметрии основан на представлении кристалла некоторой трансляционно-инвариантной функцией, например, электронной плотностью, которую записывают в виде суммы двух частей [1]

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \rho'(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $\rho_0(\mathbf{r})$  инвариантна относительно пространственной группы  $G_0$ , а  $\rho'(\mathbf{r})$  — группы  $G$ . Если интеграл по элементарной ячейке от  $\rho_0(\mathbf{r})$  больше такого же интеграла от  $\rho'(\mathbf{r})$ , то структуру принято называть псевдосимметричной. Методы количественной оценки псевдосимметрии детально обсуждены в [3]. В качестве количественной меры степени псевдосимметричности относительно какой-либо операции  $g \in G_0/G$  наиболее часто используется функционал

$$\eta_g[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\rho(\hat{g}\mathbf{r})dV / \int \rho^2(\mathbf{r})dV, \quad (2)$$

который равен доли электронной плотности кристалла  $\rho(\mathbf{r})$ , инвариантной относительно операции  $\hat{g}$ . Условием, что структура является псевдосимметричной, можно принять, например,  $\eta_g[\rho(\mathbf{r})] > 1/2$ . Однако с методологической точки зрения этот вопрос не может решаться произвольным установлением некоторой граничной величины степени инвариантности, и в рамках чисто геометрического подхода он вряд ли может быть решен. Необходим внегеометрический критерий, который может быть сформулирован, например, с учетом влияния псевдосимметрических особенностей структуры на физические свойства. Этот вопрос рассматривался в [3] на некоторых примерах.

Ясно, что критерий, основанный на электронной плотности (2), наиболее подходит для описания особенностей дифракционных картин в рентгеноструктурном анализе. Если в некотором направлении значительная часть электронной плотности инвариантна относительно переноса  $a = T/n$ , где  $T$  — трансляция решетки в этом направлении;  $n$  — целое число, тогда для соответствующего направления в обратном пространстве каждый  $k \cdot n$ -й дифракционный максимум будет интенсивнее, чем предыдущие  $k \cdot (n - 1)$  ( $k$  — целое число;  $i = 1, \dots, n - 1$ ). Такой характер дифракционного спектра можно принять за физический критерий того, что кристалл обладает трансляционной псевдосимметрией или, другими словами, является дифракционной сверхрешеткой в направлении  $T$  с дополнительным периодом  $T/n$ . Конкретные расчеты величин  $\eta$  для некоторых семейств псевдосимметричных кристаллов позволили найти их численные значения, приводящие к критерию дифракционной сверхрешетки [3].

### ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МЕТОДЕ ПОДРЕШЕТОК

В специальных случаях псевдосимметрии, которая реализуется в сложных кристаллических соединениях, содержащих высокосимметричные подрешетки Браве, для исследования зонных спектров и характера химической связи [7—9] электронная плотность представляется в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^k \rho_s(\mathbf{r}) + \Delta\rho_{L_s}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где  $k$  — число подрешеток Браве в структуре;  $\rho_s(\mathbf{r})$  — электронная плотность, приписываемая  $s$ -й подрешетке и  $\Delta\rho_{Ls}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{s=1}^k \rho_s(\mathbf{r})$  — разностная плотность, которая описывает эффект

гибридизации различных подрешеток. Формула (3) в отличие от (1) дает более детальное описание электронной плотности в соединениях, составленных из подрешеток Браве. В частности, она может быть представлена и в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \rho'(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{k_1} \rho_s(\mathbf{r}) + \left[ \sum_{s=k_1+1}^k \rho_s(\mathbf{r}) + \Delta\rho_{Ls}(\mathbf{r}) \right]. \quad (4)$$

В этой формуле  $k_1$  — число подрешеток, чья симметрия оказывается выше кристаллической, оставшиеся  $k - k_1$  подрешетки имеют кристаллическую симметрию, которую имеет также и  $\Delta\rho_{Ls}(\mathbf{r})$ . Таким образом, второе слагаемое в (4), взятое в квадратные скобки, аналогично  $\rho'(\mathbf{r})$  в (1). Однако первое слагаемое уже не имеет аналогии с  $\rho_0(\mathbf{r})$  и не относится к какой-либо базисной структуре. Высокосимметричные подрешетки в общем случае могут иметь более высокую, чем кристаллическая, но отличающуюся друг от друга симметрию. Однако группа симметрии кристалла  $G$  всегда подгруппа групп симметрии подрешеток:

$$G_s (s = 1, 2, \dots, k_1) \supset G. \quad (5)$$

Таким образом, реальные кристаллические структуры могут обладать, условно говоря, несколькими "типами псевдосимметрии", которые не могут быть описаны на основе одной базисной структуры. В этом случае более адекватное описание дается на основе метода подрешеток. Но даже если в структуре имеется одна высокосимметричная подрешетка, ее сведение к базисной структуре не всегда возможно.

#### СПЕКТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ПАРАМЕТРА $\eta$

Сопоставим некоторые результаты, полученные на основе исследования псевдосимметрии и метода подрешеток. В таблице представлены параметры  $\eta$  для структур типа флюорита и антифлюорита [ 10 ] и халькопирита [ 1 ]. В этой таблице для сокращения записи приняты обозначения  $\eta_g[\rho(\mathbf{r})] \equiv \eta(g)$  и в качестве  $g$  указаны векторы трансляций в единицах параметров элементарной ячейки. Численные значения сняты с графиков, приведенных в [ 1, 10 ].

В оксидах и фторидах металлов со структурой флюорита вычисленные величины  $\eta$  имеют весьма низкие значения  $\eta(0,5, 0,5, 0,5) \leq 0,05$ . Исключение представляет  $\text{CaF}_2$ , но и у него величина  $\eta(0,5, 0,5, 0,5) = 0,170$ , т.е. достаточно мала. Таким образом, эти кристаллы имеют весьма низкую степень инвариантности относительно смещений, отвечающих трансляционной подгруппе группы симметрии анионной подрешетки. Иная ситуация реализуется в кристаллах с решеткой антифлюорита. Здесь находятся соединения ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ), для которых  $\eta(0,5, 0,5, 0,5) > 0,750$ . Полученные результаты объясняются тем, что полная электронная плотность значительно выше для тяжелых элементов, чем для легких.

Параметры  $\eta$  для структур типа флюорита, антифлюорита [ 10 ] и халькопирита [ 1 ]

Флюорит	$\text{CeO}_2$	$\text{PoO}_2$	$\text{ThO}_2$	$\text{UO}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{CdF}_2$	$\text{BaF}_2$	$\text{PbF}_2$
$\eta(1/2, 1/2, 1/2)$	0,009	0,004	0,002	0,050	0,170	0,043	0,020	0,013	0,006
Антифлюорит	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{K}_2\text{S}$	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{Te}$
$\eta(1/2, 1/2, 1/2)$	0,818	0,942	0,991	0,038	0,451	0,751	0,003	0,036	0,113
$A^2 B^4 C_2^5$	$\text{CdSiAs}_2$	$\text{MgSiP}_2$	$\text{CdGeAs}_2$	$\text{CdGeP}_2$	$\text{ZnSnAs}_2$	$\text{ZnGeP}_2$	$\text{CdSnP}_2$		
$\eta(0, 0, 1/2)$	0,32	0,42	0,64	0,79	0,88	0,97	0,98		
$A^1 B^3 C_2^6$	$\text{AgAlSe}_2$	$\text{AgAlS}_2$	$\text{AgGaTe}_2$	$\text{AgGaSe}_2$	$\text{CuAlS}_2$	$\text{CuAlSe}_2$	$\text{CuGaTe}_2$		
$\eta(0, 0, 1/2)$	0,25	0,36	0,47	0,54	0,75	0,85	0,995		

С другой стороны, с геометрической точки зрения кристаллы флюорита и антифлюорита эквивалентны, отличия имеются лишь с химической точки зрения: в кристаллах флюорита анионная подрешетка простая кубическая (ПК) с периодом в 2 раза меньшим кристаллического, катионная подрешетка — гранецентрированная кубическая (ГЦК), совпадающая с решеткой полного кристалла. В кристаллах антифлюорита размещение анионов и катионов по подрешеткам обратное. Поэтому геометрическое рассмотрение флюорита и антифлюорита с позиции метода подрешеток при анализе особенностей спектров элементарных возбуждений (электронных, колебательных, экситонных и т.п.) также одинаково. Зона Бриллюэна (ЗБ) ГЦК подрешетки кристалла в 2 раза меньше ЗБ ПК подрешетки. Следовательно, ветви спектров элементарных возбуждений сворачиваются из ЗБ ПК подрешетки в ЗБ кристаллической решетки [ 5 ].

Химическое различие приводит к следующим особенностям в электронных спектрах. Элементарная ячейка флюорита содержит 2 аниона и 1 катион, число валентных электронов в ЗБ равно 16, и энергетический спектр валентной зоны состоит из 8 ветвей. Вычисленный валентный зонный спектр только анионной подрешетки, при условии передачи в эту подрешетку всех валентных электронов кристалла, содержит в ЗБ ПК решетки 4 ветви. При перестройке ЗБ аниона в ЗБ кристалла происходит удвоение числа валентных ветвей и действительно вычисленный зонный спектр флюорита состоит из двух близко расположенных  $s$ -зон и слабо расщепленных  $p$ -зон фтора, топология которых как раз и отвечает свертыванию спектра из ПК ЗБ [ 5 ].

В кристаллах антифлюорита элементарная ячейка содержит 2 катиона и 1 анион, число валентных электронов равно 8, валентных зон — 4. В этих кристаллах ЗБ подрешетки аниона совпадает с ЗБ кристалла, поэтому из анализа, подобного вышеприведенному, следует, что валентная зона антифлюорита имеет строение, аналогичное валентным зонам кристаллов с решеткой NaCl, что действительно имеет место [ 5 ]. Заметим, что этот анализ относится ко всем кристаллам с решеткой флюорита и антифлюорита, вне зависимости от величины  $\eta$  (0,5, 0,5, 0,5).

Подобный анализ можно провести и для колебательных спектров, только здесь ключевую роль играет не число валентных электронов, а соотношение масс анионов и катионов. Наиболее наглядно это видно на примере кристаллов с существенно различающимися массами. Если  $M_1 \gg M_2$ , то акустические ветви будут определяться в основном колебаниями атомов с массами  $M_1$ , а оптические — с массами  $M_2$ . Если атомы с массами  $M_1$  будут располагаться в узлах ПК подрешетки, то акустическая ветвь будет свертываться в ЗБ кристалла. Если же в узлах ПК подрешетки будут располагаться атомы с массами  $M_2$ , то свернутыми окажутся оптические ветви [ 6 ].

Обратимся теперь к тройным алмазоподобным кристаллам, исследование псевдосимметрии которых выполнено в [ 1 ], величины  $\eta$  представлены в таблице. В отличие от структур флюорита и антифлюорита, кристаллы с решеткой халькопирита имеют базовую высокосимметричную структуру сфалерита. Как видно из таблицы, наибольшие значения коэффициента  $\eta$  реализуются для соединений с близкими атомными номерами катионов, что естественно, поскольку именно такие соединения имеют наиболее близкие к соответствующим базовым структурам электронные плотности. В этом случае электронные и колебательные спектры в достаточно хорошем приближении можно представить как свернутые спектры ближайших бинарных аналогов из ЗБ сфалерита в ЗБ халькопирита.

Если катионы имеют существенно отличающиеся атомные номера (Cd, Si, Ag, Al), то, как это видно из таблицы, величины  $\eta$  имеют для таких соединений наименьшие значения, характерные для представленных семейств. Соответственно и электронные плотности катионов существенно отличаются друг от друга, а также и от усредненной базовой структуры сфалерита [ 9 ]. Электронные спектры таких соединений качественно можно описать свернутыми в ЗБ халькопирита спектрами усредненной структуры сфалерита. Однако для колебательных спектров такая процедура совершенно неприемлема из-за значительного отличия масс катионов друг от друга. В данном случае наиболее продуктивным оказывается подход с позиции подрешеток [ 9 ]. Анионная подрешетка кристаллов халькопирита, при любых замещениях в катионной, обладает более высокой трансляционной симметрией, чем кристалл. Поэтому даже при малых величинах  $\eta$  ветви электронного энергетического спектра, относящиеся преимущественно

венно к анионным состояниям, представляют собой свертку из ЗБ анионной подрешетки в ЗБ кристалла. То же самое относится и к колебательным ветвям с преимущественным вкладом в векторы поляризации колебаний подрешетки анионов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод подрешеток [ 4—9 ] позволяет получить достаточно обширную информацию по спектрам элементарных возбуждений кристаллов, обладающим псевдосимметрией вне зависимости от количественных значений параметра  $\eta$ , оценивающего псевдосимметрию. Однако этот метод может применяться лишь в том случае, когда структура кристалла представляет собой совокупность подрешеток Браве, при этом хотя бы одна из них имеет более высокую симметрию, чем кристаллическая решетка. Подход с точки зрения псевдосимметрии [ 1—3 ] имеет более широкую сферу применимости, и поэтому метод подрешеток можно рассматривать как один из способов более детального исследования псевдосимметрии.

Работа выполнена при поддержке целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2011 гг.)", проект 2.1.1/1230.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фадеев М.А. Основы кристаллографии. – М.: Физматлит, 2004.
2. Чупрунов Е.В., Тархова Т.Н., Талис А.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. – 1980. – **254**, № 5. – С. 1131.
3. Чупрунов Е.В. // Вестник Нижегород. ун-та. – 2010. – № 5. – С. 190.
4. Поплавной А.С., Силягин А.В. // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 5. – С. 782.
5. Поплавной А.С. // Материаловедение. – 2005. – № 9. – С. 2.
6. Поплавной А.С. // Известия вузов. Физика. – 2008. – **51**, № 7. – С. 31.
7. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 860.
8. Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 2. – С. 216.
9. Басалаев Ю.М., Поплавной А.С. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1232.
10. Чупрунов Е.В., Носов С.С. // Вестник Нижегород. ун-та. – 2011. – № 1. – С. 81.