

КОМПОЗИЦІЙНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРИ ТА ОСОБЛИВОСТІ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ СІМЕЙСТВА КРИСТАЛІВ З (2a×2a×2a)-НАДГРАТКОЮ

І.І. Небола, О.Ф. Іваняк, І.М. Шкирта, Д.І. Кайнц, М.Д. Довка
Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина, 54

В концепції надпросторової симетрії розглянуто сімейство складних кристалів з природною (2a×2a×2a)-надграткою, що включає кристалічні утворення *Cu*, *W*, *NaCl*, *CsCl*, *AuCu₃*, *BaTiO₃*. Показана можливість опису кристалів цього сімейства при використанні (3+d)-вимірних базисів, які визначають сукупність векторів модуляції та значення амплітуд модуляційних функцій. Приведена узагальнена динамічна матриця складного кристала як суперпозиція динамічних матриць протокристала.

Вступ

Концепція надпросторової симетрії сприяє розгляду структури цілих сімейств багатокомпонентних кристалів, як природних надграток на базисі структури одноатомного протокристала. Такий підхід дозволяє розглядати генезис структури, пов'язаний із збільшенням числа компонент кристала, а також встановлювати закономірності, обумовлені збереженням симетрії протокристала як узагальненої (надпросторової) симетрії реальних кристалів. Надпросторовий підхід базується на розширенні розмірності фазового простору для опису структури складних кристалів та на використанні енергетично виродженого основного стану, який визначається одночастинковим спектром протокристала. Введення у розгляд (3+d)-вимірних базисів дозволяє визначити сукупність векторів модуляції, задати амплітуди масових модуляційних функцій, записати узагальнену динамічну матрицю, яка формується як суперпозиція динамічних матриць протокристала, визначених у точках зони Брилюена, пов'язаних векторами модуляції. Використання симетрійно визначених матриць подібності дає можливість звести задачу по знаходженню власних значень

узагальненої динамічної матриці до задачі до власні значення модифікованої узагальненої матриці. Показана часткова аналітична діагоналізація узагальненої динамічної матриці складного кристала в високосиметричних напрямках зони Брилюена.

2. Загальні положення концепції надпросторової симетрії

Концепція надпросторової симетрії розглядає складні кристалічні утворення як фізично збудовані структури протокристала [1]. Опис структури протокристала та модуляційних функцій базується на визначенні (3+d)-вимірних прямого і оберненого базисів виду [2]:

$$\mathbf{a}_i = (a_i - \sum_{j=1}^d \sigma_{ij} b_j) = (a_i - \Delta a_i);$$

$$\mathbf{a}_{3+j} = (0, b_j); \quad (2.1)$$

та

$$\mathbf{a}_i^* = (a_i^*, 0);$$

$$\mathbf{a}_{3+j}^* = (\sum_{i=1}^3 \sigma_{ji} a_i^*, b_j^*) = (\Delta^* b_j^*, b_j^*) \quad (2.2)$$

де a_i та a_i^* , b_j та b_j^* - базові вектори прямого та оберненого тривимірного V_E та додаткового d -вимірного V_d просторів, σ_{ij} - тензор другого рангу, який визначає зв'язок між тривимірним та d -вимірним

просторами, $\Delta^* b_j^*$ описує базис векторів модуляції.

Структура складного кристала $M_{crystal}(n, \Delta n)$ кубічної сингонії описується як згортка мотиву надгратки $M_{superlattice}(n, \Delta n)$ та неспотвореної функції повторення $\mathcal{W}(n, \Delta n)$ [3,4]:

$$M_{cr}(n, \Delta n) = M_{superlattice}(n, \Delta n) \otimes (\mathcal{W}(n, \Delta n)), \quad (2.3)$$

де мотив складного кристала визначається як суперпозиція мотиву протокристала та модуляційних функцій, які обумовлені повним набором векторів модуляції:

$$M_{superlattice}(n, \Delta n) = \sum_{s=0}^{S-1} \rho_s(s(\Delta^* b^*, b^*)) e^{is(\Delta^* b^* n - b^* \Delta n)}, \quad (2.4)$$

причому сукупність векторів модуляції S об'єднує всі можливі комбінації векторів $\Delta^* b^*$, довжина яких менша a_i^* , включаючи нульовий вектор ($s=0$), який визначає протокристал.

Неспотворена функція повторення має вид:

$$\mathcal{W}(n, \Delta n) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta(n + ma, \Delta n - l\Delta a) \quad (2.5)$$

і формує сукупність δ -функцій в усіх вузлах протокристала $(3+d)$ - вимірного простору.

3. Аналіз структури кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою

Сімейство кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою охоплює кристалічні утворення типу Cu , W , $NaCl$, $CsCl$, $AuCu_3$, $BaTiO_3$ та гіпотетичну структуру з структурною формулою $AB(CD)_3$, вони реалізуються як різні структурні утворення. На рис.1 представлені їх ґратки Браве, які

формально співпадають з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою. Дане сімейство може розглядатися як найбільш просте, тим не менше його розгляд дозволяє проілюструвати цілий ряд особливостей застосування концепції надпросторової симетрії. Відзначимо, що вказане сімейство містить кристали, що описуються як різними просторовими групами, так і різними типами ґраток Браве.

Розгляд почнемо з найбільш загальних $(3+3)$ -вимірних прямих та обернених базисів:

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, -\frac{b}{2}, 0, 0); & a_1^* &= (\frac{2\pi}{a}, 0, 0, 0, 0, 0); \\ a_2 &= (0, a, 0, 0, -\frac{b}{2}, 0); & a_2^* &= (0, \frac{2\pi}{a}, 0, 0, 0, 0); \\ a_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -\frac{b}{2}); & a_3^* &= (0, 0, \frac{2\pi}{a}, 0, 0, 0); \\ a_4^* &= (\frac{\pi}{a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}, 0, 0); & a_{cr} &= (0, 0, 0, 0, 0, 0); \\ a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); & a_5^* &= (0, \frac{\pi}{a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}, 0); \\ a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b); & a_6^* &= (0, 0, \frac{\pi}{a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}), \end{aligned} \quad (3.1)$$

зв'язок між тривимірним V_E та d -вимірним V_d просторами визначається тензором σ_{ij} :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

При цьому базисні вектори протокристала є базисними векторами простої кубічної ґратки (ПКГ) з параметром ґратки a в просторі V_E та аналогічним базисом з параметром b в додатковому просторі V_d . Такий вибір базисів допускає розгляд будь-якої композиційної ситуації, представленої на рис.1.

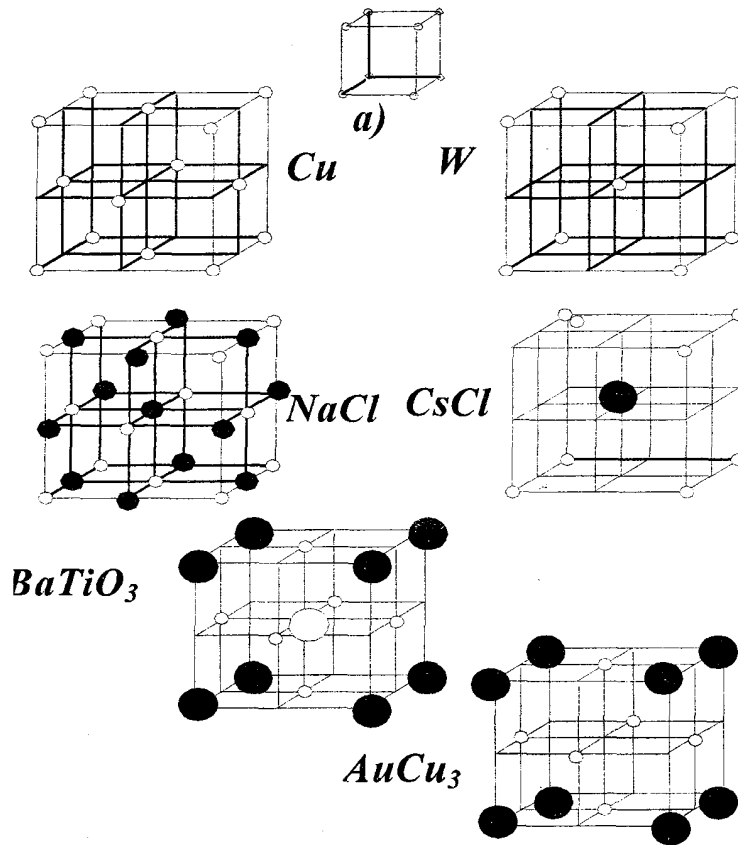


Рис.1. Гратки Браве для кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою

Тривимірний базис векторів модуляції $\Delta^* b_j^*$ в оберненому просторі V_E^* має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta^* b_1^* &= \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right); \\ \Delta^* b_2^* &= \left(0, \frac{\pi}{a}, 0\right); \\ \Delta^* b_3^* &= \left(0, 0, \frac{\pi}{a}\right); \end{aligned} \quad (3.3)$$

і разом з нульовим вектором визначає сукупність усіх можливих комбінацій векторів модуляції, коротших за вектори a_i^* . Повна сукупність включає 8 векторів модуляції, що розпадаються на 4 зірки: однопроменеві $\{q_{1j}\} = \{0, 0, 0\}$, що відповідає протокристалу та $\{q_{2j}\} = \{\pi/a, \pi/a, \pi/a\}$, а також трипроменеві $\{q_{3ij}\} = \{(\pi/a, 0, 0), (0, \pi/a, 0), (0, 0, \pi/a)\}$ та $\{q_{4ij}\} = \{(\pi/a, \pi/a, 0),$

$(\pi/a, 0, \pi/a), (0, \pi/a, \pi/a)\}$. Останні три зірки описують фізичне збурення, що сприяє формуванню реальної структури.

Всі позиції складного кристала кубічної сингонії з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою розпадаються на 4 орбіти, що визначаються генератором $(0, 0, 0), (a, a, a), (a, 0, 0), (a, a, 0)$ [3].

Потужності сукупності позицій та векторів модуляції співпадають і рівні S , однакова також кількість орбіт та зірок. Тому існує однозначна можливість записати систему рівнянь для визначення амплітуд масових модуляційних функцій.

Враховуючи, що всі позиції орбіти заповнені однаковими атомами, рівняння (2.4) перепишеться у вигляді:

$$M_l(n_i, \Delta n_i) = \sum_{l'=1}^4 \rho_{l'}(n_i, \Delta n_i) \sum_{p=1}^{\text{по зірці}} e^{i(q_{l'p} n_i - b_{l'p}^* \Delta n_i)}, \quad (3.4)$$

де l - номер орбіти, l' - номер зірки, а ρ нумерує вектори в зірці.

Використавши для наглядності тривимірну проекцію $(3+3)$ -вимірному простору ($\Delta n_i=0$) запишемо (3.4) у явному вигляді:

$$\begin{aligned} M_1(0,0,0) &= \rho_1 + \rho_2 + 3\rho_3 + 3\rho_4; \\ M_2(a,a,a) &= \rho_1 - \rho_2 - 3\rho_3 + 3\rho_4; \\ M_3(a,0,0) &= \rho_1 - \rho_2 + \rho_3 - \rho_4; \\ M_4(a,a,0) &= \rho_1 - 3\rho_2 + 3\rho_3 - \rho_4; \end{aligned} \quad (3.5)$$

чи у еквівалентному матричному вигляді:

$$M_i = G_{ij} \rho_j, \quad (3.6)$$

де

$$G_{ij} = \sum_{p=1}^{\text{по зірці}} e^{q_{ip} n_j}. \quad (3.7)$$

Зрозуміло, що розв'язок системи (3.6) описується оберненою матрицею G_{ij}^{-1} яка має вигляд:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{M_1 + M_2 + 3M_3 + 3M_4}{8}; \\ \rho_2 &= \frac{M_1 + M_2 - 3M_3 + 3M_4}{8}; \\ \rho_3 &= \frac{M_1 - M_2 + 3M_3 - M_4}{8}; \\ \rho_4 &= \frac{M_1 + M_2 - M_3 - M_4}{8}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

де M_i - маси атомів, локалізованих в позиціях орбіти, визначених генератором.

Таким чином, рівняння (3.8) описує мотив безвакансійого 4-х компонентного гіпотетичного кристала із структурною формулою $AB(CD)_3$.

Трикомпонентні кристали зі структурою титанату барію реалізуються при умові локалізації вакансій в орбіті $M_3=0$, та $M_1 = M_{Ba}$, $M_2 = M_{Ti}$ та $M_4 = M_O$. Наявність вакансій в орбіті M_3 зменшує кількість атомів в елементарній комірці до п'яти, але не спрощує характеру фізичного збурення, оскільки в описі мотиву приймають участь всі модуляційні функції, тобто $\rho_i \neq 0$.

Двокомпонентні кристали зі структурою типу $AuCu_3$ характеризуються ще однією вакансією в позиції M_2 , що модифікує рівняння (3.8) до вигляду:

$$\begin{aligned} \rho_1 = \rho_2 &= \frac{M_{Au} + 3M_{Cu}}{8}; \\ \rho_3 = \rho_4 &= \frac{M_{Cu} - M_{Au}}{8} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Таке подальше зменшення числа атомів в елементарній комірці до чотирьох приводить також до збігу деяких значень амплітуд модуляційних функцій. Збільшення числа вакансій до шести характерно для кристалів типу $CsCl$, де вакансії локалізовані в орбітах $M_3 = M_4 = 0$, а розв'язки рівняння (3.8) записуються слідуочим чином:

$$\begin{aligned} \rho_1 = \rho_4 &= \frac{M_{Cs} + M_{Cl}}{8}; \\ \rho_2 = \rho_3 &= \frac{M_{Cs} - M_{Cl}}{8}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Фрагмент кристалічної структури типу $NaCl$ на рис.1 характеризується гранецентрованою кубічною (ГЦК) граткою Браве та містить чотири елементарні комірки при умові $M_1 = M_4 = M_{Na}$ та $M_2 = M_3 = M_{Cl}$, тобто розв'язки рівняння (3.8) одержимо у вигляді:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{4(M_{Na} + M_{Cl})}{8}; & \rho_3 &= \frac{4(M_{Na} - M_{Cl})}{8}; \\ \rho_2 = \rho_4 &= 0. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Слід відзначити, що спрощення фізичного збурення, характерне для цієї структури, включає лише одну масову модуляційну функцію, яка задається однопроменевою зіркою $\{q_2\}$.

До досліджуваного сімейства кристалів входять також дві однокомпонентні структури, а саме, кристали міді, що характеризуються ГЦК граткою Браве та визначаються умовою $M_1 = M_4 = M_{Cu}$ а вакансії локалізовані в орбітах $M_3 = M_4 = 0$. Розв'язки рівняння (3.8) приймуть вигляд:

$$\rho_1 = \rho_2 = \frac{4M_{Cu}}{8}; \quad \rho_3 = \rho_4 = 0. \quad (3.12)$$

Для структури вольфраму характерна ОЦК гратка Браве, що охоплює дві елементарні комірки і задається умовою $M_1 = M_4 = M_W$ і локалізацією вакансій в $M_3 = M_4 = 0$. З рівняння (3.8) слідує:

$$\rho_1 = \rho_4 = \frac{2M_W}{8}; \quad \rho_2 = \rho_3 = 0. \quad (3.13)$$

В усіх структурах за виключенням $BaTiO_3$ спостерігається виродження по значенню ρ_i , для структур з ГЦК та ОЦК гратками Браве певні амплітуди модуляційних функцій рівні нулю, що відображає спрощення характеру фізичного збурення та вказує на можливість вибору при описі структури більш простих $(3+d)$ -вимірних базисів. Дійсно, для опису елементарних комірок для кристалів з ГЦК-граткою достатньо вибрати $(3+1)$ -вимірний базис для протокристалу виду:

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, -\frac{b}{2}); \\ a_2 &= (0, a, 0, -\frac{b}{2}); \\ a_3 &= (0, 0, a, -\frac{b}{2}); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b). \end{aligned} \quad (3.14)$$

В такому випадку тензор має вигляд матриці-стовпчика, а сукупність векторів модуляції включає два вектора, що задають однопроменеві зірки $\{q_1\} = \{0, 0, 0\}$ та $\{q_2\} = \{\pi/a, \pi/a, \pi/a\}$.

Для опису переходу від ПКГ протокристалу до елементарних комірок з ОЦК-граткою можна обирати $(3+3)$ -вимірний базис, але простіший, ніж (3.1), а саме

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, 0, 0, 0, -\frac{b}{2}, -\frac{b}{2}); \\ a_2 &= (0, a, 0, -\frac{b}{2}, 0, -\frac{b}{2}); \\ a_3 &= (0, 0, a, -\frac{b}{2}, -\frac{b}{2}, 0); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0); \\ a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); \\ a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Тензор σ_{ij} тоді має вигляд:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

і визначає базис векторів модуляції $(0, \pi/a, \pi/a)$, $(\pi/a, 0, \pi/a)$, $(\pi/a, 0, \pi/a)$. Ця трипроменева зірка $\{q_4\}$, яка разом з нульовим вектором, що описує протокристал, дає сукупність чотирьох векторів модуляції. Отже, рівність нулю деяких із амплітуд модуляційних функцій може вказати на можливість більш простого $(3+d)$ -вимірного базису для протокристалу.

Для двокомпонентних структур типу $CsCl$, $AuCu_3$ спостерігається попарне співпадання значень амплітуд модуляційних функцій. Це вказує на можливість вибору іншої метрики для V_E простору протокристалу. Так, для опису структури типу $CsCl$ зручно обирати $(3+1)$ -вимірний базис:

$$\begin{aligned} a_1 &= (\bar{a}, a, a, -\frac{b}{2}); \\ a_2 &= (a, \bar{a}, a, -\frac{b}{2}); \\ a_3 &= (a, a, \bar{a}, -\frac{b}{2}); \\ a_4 &= (0, 0, 0, -b); \end{aligned} \quad (3.17)$$

а тензор також σ_{ij} має вигляд матриці-стовпчика.

Для кристалу $AuCu_3$ можна вибрати $(3+3)$ -вимірний базис:

$$\begin{aligned} a_1 &= (a, a, 0, 0, -\frac{b}{2}, -\frac{b}{2}); \\ a_2 &= (a, 0, a, -\frac{b}{2}, 0, -\frac{b}{2}); \\ a_3 &= (0, a, a, -\frac{b}{2}, -\frac{b}{2}, 0); \\ a_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0); \\ a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0); \\ a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b), \end{aligned} \quad (3.18)$$

тензор σ_{ij} описується виразом (3.16).

Таким чином, в якості метрики протокристалу V_E для опису цих структур

зручно обирати відповідно базис ГЦК та ОЦК ґраток, тоді мотиви протокристалла визначаються виразами:

$$\rho_i^{\text{ГЦК}} = \rho_i(1 + e^{iq2^n});$$

$$\rho_i^{\text{ОЦК}} = \rho_i(1 + \sum_p^{\text{по зірці}} e^{iq4p^n}).$$

Отже, структури $CsCl$, $AuCu_3$ описуються однозірковим збуренням $\{q_2\}$ та $\{q_{4p}\}$, відповідно.

Проведений розгляд показує, що в залежності від метрики заповнення атомів в реальних кристалах можуть розглядати різні базиси протокристалла V_E та різні базиси складних кристалів. Це дозволяє дещо спростити подальший розгляд. Таким чином, концепція надпросторової симетрії дозволяє як встановлювати зв'язок між різними типами ґраток протокристалла та складного кристалла, так і описувати всі можливі композиційні закономірності їх побудови.

4. Узагальнені динамічні матриці

Вибір виродженого стану фізичної системи є плідною ідеєю розв'язку цілого ряду проблем [5]. Так, при розгляді електронного спектру в твердому тілі, таким фізично виродженням основним станом може обиратися енергетичний стан в наближенні пустої ґратки [6], фононний спектр протокристалла є аналогічним основним станом, що може використовуватися при вивченні коливних спектрів складних кристалів [7].

Коротко зупинимося на моделі протокристалла, даючи відповіді на такі запитання: яка різниця між одноатомним кристалом та протокристалом; що спільного між протокристалом і реальним кристалом. Протокристал відрізняється від одноатомного кристалла функцією носія. Одноатомний кристал характеризується тривимірною функцією носія $\Pi(n)$, а протокристал - $(3+d)$ -вимірною $\Pi(n, \Delta n)$ (2.5). Мотив одноатомного кристалла задається масою атома, тоді як мотив протокристалла -

усередненою масовою характеристикою складного кристалла. Протокристал і реальний кристал характеризуються також одним і тим же силовим полем, при цьому вважається, що це універсальне силове поле кристалла не залежить від позиції атома у надґратці, а є універсальною узагальненою характеристикою з $(3+d)$ -вимірною періодичністю протокристалла [8]. Отже, протокристал є прототипом гіпотетичної реальної структури з щільною упаковкою та усередненою масовою характеристикою мотиву з функцією носія $\Pi(n, \Delta n)$ (2.5).

Оскільки нас цікавлять кристали кубічної сингонії, які характеризуються недеформованою функцією носія, то модуляція відстані між довільними атомами n та n' відсутня, а отже, потенціальна енергія взаємодії між атомами в вузлах не залежить від Δn_i і система рівнянь руху може бути записана у вигляді:

$$M(n, \Delta n) u_\alpha(n, \Delta n) = \sum_{\beta, n'} \Phi_{\alpha\beta}(n, n') u_\beta(n', \Delta n). \quad (4.1)$$

Запишемо повний набір функцій типу функцій Блоха, використовуючи узагальнені $(3+d)$ -вимірні трансляції [3-6]:

$$u_j(n, \Delta n) = \sum_{l=0}^S v_\alpha(b_l^*) e^{i(kn - b_l^* \Delta n)}. \quad (4.2)$$

Враховуючи, що $\Phi_{\alpha\beta}(n, n') = \Phi_{\alpha\beta}(0, n' - n)$ перепишемо вираз (4.1):

$$\sum_l D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_l^*) \delta_{ll'} v_\beta(b_l^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \rho_{l'}(\Delta^* b_l^*) v_\alpha(b_l^* - b_{l'}^*) = 0, \quad (4.3)$$

розв'язок якого $\omega^2(k)$ одержується при умові рівності нулю визначника:

$$\left| D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_l^*) \delta_{ll'} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \rho_{l'} \right| = 0, \quad (4.4)$$

де $D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_l^*)$ - динамічна матриця протокристалла, $\rho_{ll'}$ - матриця масового збурення

$$\rho_{ll'} = \rho_l(\Delta^*(b_l^* - b_{l'}^*)). \quad (4.5)$$

Таким чином, протокристал задається матрицею $\rho_l \delta_{ll'}$, а рівняння (4.4) описує S -кратно вироджений основний стан протокристалла:

$$\prod_{l=1}^S |D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_l^*) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}| = 0. \quad (4.6)$$

Відмітимо, що концепція надпросторової симетрії, вводячи поняття динамічної матриці протокристалла як динамічної матриці одноатомного кристалла, не накладає ніяких обмежень на модель розрахунку фононних спектрів протокристалла, тобто для розрахунку можуть незалежно використовуватися різні моделі, включаючи врахування багатьох сусідів [9], багаточастинкові взаємодії [10], а також енергії зонного спектру [11].

Випишемо явний вигляд матриці масового збурення для сімейства кристалів $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою:

$$\rho_{pp'} = \rho_{ll'} \otimes E(3) = \begin{pmatrix} \rho_1 \rho_4 \rho_4 \rho_4 \rho_4 \rho_3 \rho_3 \rho_3 \\ \rho_4 \rho_1 \rho_4 \rho_4 \rho_3 \rho_2 \rho_3 \rho_3 \\ \rho_4 \rho_4 \rho_1 \rho_4 \rho_3 \rho_3 \rho_2 \rho_3 \\ \rho_4 \rho_4 \rho_4 \rho_1 \rho_3 \rho_3 \rho_3 \rho_2 \\ \rho_2 \rho_3 \rho_3 \rho_3 \rho_1 \rho_4 \rho_4 \rho_4 \\ \rho_3 \rho_2 \rho_3 \rho_3 \rho_4 \rho_1 \rho_4 \rho_4 \\ \rho_3 \rho_3 \rho_2 \rho_3 \rho_4 \rho_4 \rho_1 \rho_4 \\ \rho_3 \rho_3 \rho_3 \rho_2 \rho_4 \rho_4 \rho_4 \rho_1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

де $\rho_{pp'}$ - матриця порядку $3s \times 3s$, $E(n)$ - одинична матриця порядку n , символом \otimes позначено прямий добуток матриць.

З врахуванням конкретних співвідношень для амплітуд модуляційних функцій при описі реальних кристалів можуть бути записані всі $\rho_{pp'}$ і продемонстровані всі спрощення. Так, для кристалів $AuCu_3$ матриця $\rho_{pp'}$ має вигляд прямого добутку:

$$\rho_{ll'}^{AuCu_3} = \begin{pmatrix} II \\ II \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \rho_1 \rho_2 \rho_2 \rho_2 \\ \rho_2 \rho_1 \rho_2 \rho_2 \\ \rho_2 \rho_2 \rho_1 \rho_2 \\ \rho_2 \rho_2 \rho_2 \rho_1 \end{pmatrix} = O(2) \otimes \rho_{ij}, \quad (4.8)$$

а для $CsCl$ -

$$\rho_{ll'}^{CsCl} = \begin{pmatrix} \rho_1 \rho_2 \\ \rho_2 \rho_1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1111 \\ 1111 \\ 1111 \\ 1111 \end{pmatrix} = \rho_{ij} \otimes O(4). \quad (4.9)$$

Для структур, що характеризуються непримітивним типом ґратки Браве виникає надлишкове виродження, а саме

$$\rho_{ll'}^{NaCl} = \begin{pmatrix} \rho_1 \rho_2 \\ \rho_2 \rho_1 \end{pmatrix} \otimes E(4); \quad (4.10)$$

$$\rho_{ll'}^{Cu} = \rho_l \cdot O(2) \otimes E(4); \quad (4.11)$$

$$\rho_{ll'}^W = E(2) \otimes (\rho_l \otimes O(4)). \quad (4.12)$$

Таким чином, надлишковість опису відображається матрицями $E(n)$, а можливість вибору більшого масштабу базису протокристалла - матрицями $O(n)$.

Визначник (4.4) має форму:

$$|D - \omega^2 R| = 0, \quad (4.13)$$

де

$$D = \sum_{l=1}^S O_l(8) \otimes D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_l^*), \quad (4.14)$$

$O_l(8)$ - матриця 8-го порядку, один елемент якої, розміщений в i -му рядку та i -му стовпчику, дорівнює одиниці, а всі інші рівні нулю та

$$R = \rho_{ll'} \otimes E(3). \quad (4.15)$$

Таким чином, визначник (4.13) відноситься до визначника багаторівневої матриці [12], яка може бути переписана слідуочим чином:

$$D = \sum_{l=1}^S (D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_l^*)) \otimes O_l(8); \quad (4.16)$$

$$R = E(3) \otimes \rho_{ll'}. \quad (4.17)$$

Ввівши матриці подібності C [13]:

$$C = E(3) \otimes C_{ll'}, \quad (4.18)$$

де $C_{ll'}$ - матриця подібності, елементи якої діагоналізують $\rho_{ll'}$, а саме

$$C_{ll'} \rho_{l'm'} C_{mm'}^{-1} = \lambda_{lm}. \quad (4.19)$$

Неважко бачити, що в якості матриці подібності $C_{ll'}$ виступають матриці виду:

$$G_{ll'} = e^{i \Delta^* b_l^* n_{l'}} \quad (4.20)$$

Визначник (4.13) може бути переписаний у вигляді:

$$|D^M - \lambda \omega^2| = 0, \quad (4.21)$$

тут матриця D^M записується через тривимірні блоки:

$$D_{\alpha\beta}^M(ij) = G^{-1} D_{\alpha\beta} G, \quad (4.22)$$

де

$$D_{\alpha\beta} = \sum_{l=1}^8 (D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_l^*)) \otimes O_l(8) - \quad (4.23)$$

діагональні матриці 8-го порядку, i, j - пробігають значення від 1 до 8, λ - матриця виду

$$\lambda = \lambda_{ij} \otimes E(3). \quad (4.24)$$

Таким чином, задача по знаходженню коливного спектру складного кристала звелася до задачі на власні значення модифікованої матриці D^M .

5. Особливості узагальнених динамічних матриць вздовж високосиметричних напрямків зони Брилюена

Випишемо узагальнені модифіковані матриці D^M для кристалів сімейства, скориставшись явним видом матриць (4.8) - (4.12). Для структур, в яких масове поле - однозіркове фізичне збурення мотиву протокристала ρ_0 , $\{q_2\} = \{\pi/a, \pi/a, \pi/a\}$,

$$G(3) D_{\alpha\beta}^M(ij) G^{-1}(3) = \begin{pmatrix} D_{xx}(ij) + 2D_{xy}(ij) & 0 & 0 \\ 0 & D_{xx}(ij) - D_{xy}(ij) & 0 \\ 0 & 0 & D_{xx}(ij) - D_{xy}(ij) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_1^2(ij) & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_2^2(ij) & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_3^2(ij) \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

Таким чином, вираз (4.21) може бути представлений у вигляді:

$$\prod_{l=1}^3 \left| \begin{matrix} \Omega_l^2(11) - \omega^2 m_A & \Omega_l^2(12) \\ \Omega_l^2(12) & \Omega_l^2(11) - \omega^2 m_B \end{matrix} \right| = 0, \quad (5.6)$$

де $\Omega_l^2(11), \Omega_l^2(12)$ визначаються аналогічно виразам (5.2), а M_A, M_B - маси

такий опис найбільш простий і можна записати

$$D^M = \begin{pmatrix} D_{\alpha\beta}^M(11) - m_A \omega^2 E(3) & D_{\alpha\beta}^M(12) \\ D_{\alpha\beta}^M(12) & D_{\alpha\beta}^M(11) - m_B \omega^2 E(3) \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

$$D_{\alpha\beta}^M(11) = D_{\alpha\beta}(k) + D_{\alpha\beta}(k - q_2);$$

$$D_{\alpha\beta}^M(12) = D_{\alpha\beta}(k) - D_{\alpha\beta}(k - q_2), \quad (5.2)$$

причому $D_{\alpha\beta}(k)$ - динамічні матриці протокристала, записані в базисі ПКР для структур типу NaCl та W і в базисі ОЦК для кристалів CsCl [3].

Оскільки $q_2 = \{\pi/a, \pi/a, \pi/a\}$, то для високосиметричного напрямку Γ -R, де $k_x = k_y = k_z$, бачимо, що матриці $D_{\alpha\beta}^M(11)$ і $D_{\alpha\beta}^M(12)$ мають однаковий вигляд:

$$D_{\alpha\beta}^M(ij) = \begin{pmatrix} D_{xx}(ij) D_{xy}(ij) D_{xy}(ij) \\ D_{xy}(ij) D_{xx}(ij) D_{xy}(ij) \\ D_{xy}(ij) D_{xy}(ij) D_{xx}(ij) \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

а отже, існує матриця подібності $G(3)$:

$$G(3) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

яка діагоналізує (5.3) до виду:

атомів двокомпонентного кристала, у випадку кристалів типу W одна з них дорівнює нулю.

Відмітимо, що аналогічні вирази отримані також для інших високосиметричних напрямків зони Брилюена, таких як Γ -X та Γ -M.

Для кристалів типу Cu та AuCu₃ масове поле визначається фізичним

збуренням описується трипроменевою узагальненою матрицею:
зіркою $\{q_4\}$ і описуються модифікованою

$$D_{AuCu}^M = \begin{pmatrix} D_{\alpha\beta}(11) - E(3)m_{Au}\omega^2 & D_{\alpha\beta}(12) & D_{\alpha\beta}(13) & D_{\alpha\beta}(14) \\ D_{\alpha\beta}(12) & D_{\alpha\beta}(11) - E(3)m_{Cu}\omega^2 & D_{\alpha\beta}(14) & D_{\alpha\beta}(13) \\ D_{\alpha\beta}(13) & D_{\alpha\beta}(14) & D_{\alpha\beta}(11) - E(3)m_{Cu}\omega^2 & D_{\alpha\beta}(12) \\ D_{\alpha\beta}(14) & D_{\alpha\beta}(11) & D_{\alpha\beta}(12) & D_{\alpha\beta}(11) - E(3)m_{Cu}\omega^2 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

для кристалів $Cu - m_{Au} = m_{Cu} m_{Cu} = 0$.

Для цих структур повне розділення дисперсійних гілок спостерігається для високосиметричного напрямку $\Gamma - X$, коли всі $D_{\alpha\beta}(ij)$ в виразі (5.8) приймають діагональний вигляд:

$$D_{\alpha\beta}(ij) = \begin{pmatrix} D_{xx}(ij) & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy}(ij) & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz}(ij) \end{pmatrix}, \quad (5.9)$$

а отже D_{AuCu}^M для цього напрямку прийме вигляд:

$$\prod_{l=1}^3 \begin{vmatrix} \frac{D_{ll}(11)}{m_{Au}} - \omega_l^2 & \frac{D_{ll}(12)}{\sqrt{m_{Au}m_{Cu}}} & \frac{D_{ll}(13)}{\sqrt{m_{Au}m_{Cu}}} & \frac{D_{ll}(14)}{\sqrt{m_{Au}m_{Cu}}} \\ \frac{D_{ll}(12)}{\sqrt{m_{Au}m_{Cu}}} & \frac{D_{ll}(11)}{m_{Cu}} - \omega_l^2 & \frac{D_{ll}(14)}{m_{Cu}} & \frac{D_{ll}(13)}{m_{Cu}} \\ \frac{D_{ll}(13)}{\sqrt{m_{Au}m_{Cu}}} & \frac{D_{ll}(14)}{m_{Cu}} & \frac{D_{ll}(11)}{m_{Cu}} - \omega_l^2 & \frac{D_{ll}(12)}{m_{Cu}} \\ \frac{D_{ll}(14)}{\sqrt{m_{Au}m_{Cu}}} & \frac{D_{ll}(13)}{m_{Cu}} & \frac{D_{ll}(12)}{m_{Cu}} & \frac{D_{ll}(11)}{m_{Cu}} - \omega_l^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.10)$$

де $ll=xx, yy, zz$ відповідно для трьох сукупностей певного типу коливань. Для такого визначника існують загальні розв'язки.

Таким чином, для високосиметричного напрямку $\Gamma - X$ відбувається повне розділення по типам коливань, в результаті можуть бути виписані загальні аналітичні розв'язки. Двократне виродження поперечних гілок в цьому випадку відбувається за рахунок двох еквівалентних визначників (5.10).

Розглянемо найбільш складний випадок бездефектної структури

$AB(CD)_3$, або в кристалах з структурами типу $BaTiO_3$, для яких масове збурення залежить від усіх трьох зірок модуляційних функцій. Аналіз показує, що для високосиметричного напрямку $\Gamma - X$ всі блочні матриці $D_{\alpha\beta}(ij)$ залишаються діагональними, отже для кристалів цього сімейства також реалізується повне розділення коливних гілок, оскільки D^M має вигляд:

$$\prod_{p=1}^3 |D_{pp}^M(ij) - m_{ij}\omega_p^2\delta_{ij}| = 0, \quad (5.11)$$

де $D_{pp}^M(ij)$ - модифікована матриця 8-го порядку.

Таким чином, можемо зробити висновок про узагальнено-симетрійне доведення повного розділення дисперсійних гілок по типам коливань у напрямку $\Gamma-X$ для кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою. Для кристалів $NaCl$, W , $CsCl$ вищенаведений результат

доповнюється розділенням коливних гілок у інших високосиметрійних напрямках, тобто $\Gamma-R$, $\Gamma-M$ та $R-M$ і для цих гілок можуть бути записані аналітичні залежності $\omega_p^2(k)$ за допомогою аналітичних залежностей $\Omega_p^2(k)$ протокристалла.

1. De Wolff P.M., Janssen T., Janner A. Acta Cryst., A37, 625 (1981).
2. A.Janner, T.Janssen, Acta Cryst., A36, 338 (1980).
3. A.Janner, T. Janssen, Phys.Rev.B., 15, 614 (1977)
4. И.И. Небола, Н.Р.Хархалис, В.А.Копчик, ФТТ., 29, 3223 (1987).
5. И.И. Небола, Н.Р.Хархалис, В.А.Копчик, ФТТ., 32, 972 (1990).
6. И.И. Небола, А.Ф. Иваняс, В.Я.Киндрат, ФТТ, 35, 852 (1993).
7. Г.С. Жданов, Физика твердого тела (МГУ, Москва,(1961), 501.
8. I.I. Nebola, Proc. The first seminar on Hidden Symmetry of Physical Structures, Recipe of Weyl. (Poland, 1997), 77.
9. Г.Лейбфрид, Н.Брайер, Точечные дефекты в металлах (Москва, Мир, 1968), 439с.
10. Х.Бетгер, Принципы динамической теории решетки (Москва, Мир, 1986), 382с.
11. У. Харрисон Псевдопотенциалы в теории металлов (Москва, Мир, 1968), 352 с.
12. В.В.Воеводин, Е.Е.Тыртышников, Вычислительные процессы с теплицевыми матрицами (Наука, Москва,1987), 320.
13. Р.Белман, Введение в теорию матриц (Наука, Москва,1969), 368.

COMPOSITE REGULARITIES OF STRUCTURE AND PHONON SPECTRA PECULIARITIES OF CRYSTALS WITH $(2a \times 2a \times 2a)$ SUPERLATTICE

I. I. Nebola, A.F.Ivanyas, I.M.Shkirta, D.I.Kayntz, M.D.Dovka

Uzhgorod State University, Uzhgorod, Ukraine

Proceeding from the concept of super space symmetry, the composite regularities of Cu , W , $NaCl$, $CsCl$, $AuCu_3$, $BaTiO_3$ crystals are analyzed. The procedure of a construction of a matrix of the similarity bringing the matrix equation for a generalized dynamic matrix the matrix equation on eigenvalues is established. The opportunity of account dispersion curves along high symmetry directions of Brillouin through a superposition of fragments of the generalized dynamic matrix is shown, which configuration is similar to a matrix of modulation mass function amplitudes.