А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. КИРЕНСКОГО

Препринт ИФСО-125Ф

В.Ф. Шабанов, В.И. Рубайло, А.Н. Втюрин

ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕСОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ

Красноярск, 1980

055(02)5

УДК 548.0:532.783

Предложен метод теоретико-группового анализа спектров комбинационного рассеяния несоразмерных фаз кристаллов. Выведены правила отбора для несоразмерных фаз K_2SeO_4 и $(NH_4)_2BeF_4$.

Ответственный за выпуск Втюрин А.Н.

§ I. Введение

Достигнутые в последние годы успехи в области спектроскопии кристаллов обусловлены прежде всего развитием экспериментальных методов. Поляризационная лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) позволила с большой точностью определить степени деполяризации линий и на основании этих данных проверить применимость той или иной модели, описывающей строение и свойства вещества.

Следует отметить, что для идеальных кристаллов выведены с помощью теории групп правила отбора и разработаны методы отождествления и расчёта частот фононов. В реальных кристаллах,особенно кристаллах с молекулярными группами, имеют место различные отклонения от идеальной решётки. Симметрия такого кристалла не может быть описана федоровской пространственной группой, поскольку его структура неоднородна [I] . Однако эту структуру можно привести к однородной путём введения новых дополнительных координат, которые являются внутренними степенями свободы модели и характеризуют величину искажения идеальной решётки. Функция распределения плотности реального кристалла имеет вид:

$$\rho(\vec{R}) = \rho_{ид.}(\vec{R}) + \delta\rho(\vec{R}), \qquad (I.I)$$

где $\delta\rho(\vec{R})$ описывает распределение дефектов или искажений решётки по кристаллу. Важно отметить, что симметрия системы при этом не утрачивается, а переходит из одного вида в другой [2] . Таким образом, свойства разупорядоченных систем можно описывать в терминах групп позиционной симметрии, или симметрии физических систем с внутренними степенями свободы. Конечно, многие результаты при описании физических свойств реальны. кристаллов могут быть получены и при классическом подходе.Однако такие вычисления зачастую очень усложнены и физически менее наглядны.

В настоящей работе мы рассмотрим метод разделения колебаний решётки по типам симметрии и вывод правил отбора для КРС в модулированных структурах.

§ 2. Структура и симметрия несоразмерных фаз.

Рассмотрим несоразмерную фазу кристалла. Его атомы или жёсткие молекулярные группировки $\varkappa$ (их внутренними степенями свободы мы в дальнейшем для простоты рассмотрения пренебрежём) смещены от соразмерных положений $\vec R_0(\vec n, \varkappa)$ в точки:

$$\vec R(\vec n, \varkappa) = \vec R_0(\vec n, \varkappa) + \sum_{\vec q} \vec f(\vec q, \varkappa) \exp i\vec q \vec n. \qquad (2.1)$$

Здесь $\vec n$ – номер элементарной ячейки решётки Λ исходной фазы, а векторы $\vec q$ можно представить в виде:

$$\vec q = \sum_{\alpha=1}^{d} l_\alpha \vec a_\alpha^* \ ; \quad l_\alpha \text{ – целое}. \qquad (2.2)$$

При d = I модуляция одномерна, что соответствует большинству известных в настоящее время несоразмерных фаз сегнетоэлектриков. Векторы $\vec a_\alpha^*$ можно выразить через базисные векторы $\vec a_i^*$ решетки Λ^* :

$$\vec a_\alpha^* = \sum_{i=1}^{3} \sigma_{\alpha i} \vec a_i^*. \qquad (2.3)$$

Для того, чтобы модуляция была несоразмерной, по крайней мере один из членов матрицы σ должен быть иррационален. Как было предложено в [3], для описания симметрии структуры (2.I), построим (3+ d)-мерное евклидово пространство, образованное векторами $\{\vec a_i\}$ и $\{\vec b_\alpha\}$. Ортогональное дополнение $\{\vec b_\alpha\}$ образует d -мерную решетку D в евклидовом

пространстве V_I . В полученном расширенном пространстве $V_3 \oplus V_I$ построим решётку Σ , образованную следующим базисом (3 + d)-мерных векторов:

$$\underline{a}_i = (\vec a_i \ ; \ -\sum_\alpha \sigma_{\alpha i} \vec b_\alpha), \qquad (2.4)$$
$$\underline{a}_\alpha = (0 \ ; \ \vec b_\alpha).$$

Трансляция по решётке Σ положения (2.I) образует систему точек в полученном пространстве, непрерывную на d-мерных плоскостях. В [4] эта система была названа суперкристаллом. На рис. I показано расширенное пространство $V_1 \oplus V_I$ для одномерной модулированной цепочки. Точки суперкристалла задаются выражением:

$$\underline{R}(\vec n, \varkappa, \vec \tau) = \Big(\vec R_0(\vec n, \varkappa) + \sum_q \vec f(\vec q, \varkappa) \exp(i\vec q \vec n + i\vec b^* \vec\tau) \ ; \ \vec\tau\Big). \qquad (2.5)$$

Здесь $\vec\tau \in V_I$ – произвольный d-мерный вектор, и вектор $\vec b^*$ однозначно определяется $\vec q$, как будет показано ниже. При d = I псевдоскаляр τ можно интерпретировать как фазу волны модуляции. Базис решётки Σ^* :

$$\underline{a}_i^* = (\vec a_i^* , \ 0) \ ;$$
$$\underline{a}_\alpha^* = (\sum_i \sigma_{\alpha i} \vec a_i^* , \ \vec b_\alpha^*) = \qquad (2.6)$$
$$= (\vec a_\alpha^* , \ \vec b_\alpha^*).$$

Проекция спектра (2.5) на V_3 совпадает с фурье-образом трёхмерного модулированного кристалла (2.I), причём это проецирования является взаимно-однозначным. Следовательно, с учётом (2.2), имеется взаимно-однозначное соответствие между векторами $\vec q$ и $\vec b^*$:

$$\vec q = \sum_\alpha l_\alpha \vec a_\alpha^* \longleftrightarrow \sum_\alpha l_\alpha \vec b_\alpha^* = \vec b^* , \qquad (2.7)$$

что в дальнейшем обозначается :

$$\Delta^* \vec b^* = \vec q, \qquad (2.8)$$

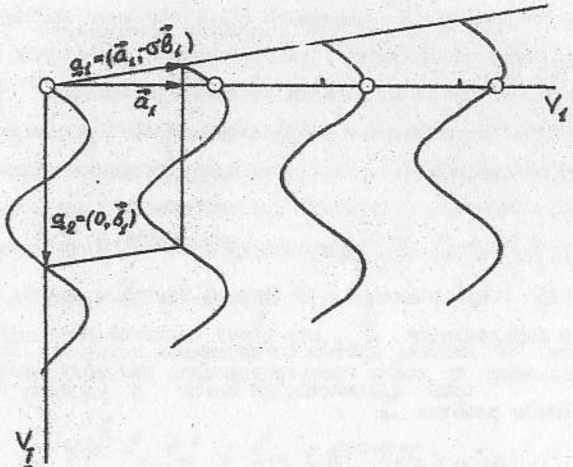

Рис.I.

Построение пространства $V_1 \oplus V_I$ для одномерно модулированной линейной цепочки атомов.

где Δ^* - оператор проецирования в обратном пространстве. Подобным образом можно установить взаимно-однозначное соответствие между точками Σ и её проекцией на V_E :

$$\vec n = \sum_i n_i \vec a_i \longleftrightarrow \sum_i n_i \sum_\alpha \sigma_{\alpha i} \vec b_\alpha = \Delta \vec n \; . \tag{2.9}$$

Группа симметрии суперкристалла есть $(3+d)$-мерная пространственная группа G , образованная элементами ($g_3 \cdot g_I$) [5,6] (см.Приложение).

Метод получения представлений G аналогичен трехмерному случаю. Представление подгруппы трансляций характеризуется $(3+d)$-мерным вектором $\underset{\sim}{k} \in \Sigma^*$:

$$\underset{\sim}{k} = (\vec k_E , \vec k_I) \; . \tag{2.10}$$

Так как точечные группы G изоморфны трехмерным точечным группам, то все эти представления известны (см.,например, [7]).

§ 3. Симметрия колебаний решетки.

Мгновенные отклонения атомов от их равновесных положений (2.I), обусловленные тепловыми колебаниями, в момент времени t описываются полем векторов:

$$\vec u(\vec n, \varkappa, t) \; . \tag{3.Ia}$$

Тогда в $(3+d)$-мерном пространстве положения колеблющихся атомов задаются:

$$\Big(\vec R_0(\vec n,\varkappa) + \sum_{\vec q} f(\vec q,\varkappa)\exp(i\vec q\vec n + i\vec b'\tau) + \vec u(\vec n,\varkappa,\vec\tau,t) ; \; \vec\tau\Big) . \tag{3.Iб}$$

Поле векторов смещений можно характеризовать представлением подгруппы трансляций Σ . Чтобы определить это представление, подействуем элементом $\underset{\sim}{a} \in \Sigma$, где

$$\underset{\sim}{a} = (\vec n \; , \; \vec l - \Delta \vec n) \; ; \quad \vec l = \sum_\alpha l_\alpha \vec b_\alpha \; ,$$

на (3.I). Получим:

$$\vec{R}(\vec{n},\varkappa)+\vec{n}'+\sum_{\vec{q}} f(\vec{q},\varkappa)\exp[i\vec{q}\vec{n}+i\vec{b}^*(\vec{b}-\Delta\vec{n}')]+\vec{u}(\vec{n},\varkappa,t)=$$

$$=\vec{R}(\vec{n}+\vec{n}',\varkappa)+\sum_{\vec{q}} f(\vec{q},\varkappa)\exp[iq(\vec{n}+\vec{n}')]+\vec{u}(\vec{n},\varkappa,t). \quad (3.2)$$

Здесь $\vec{u}(\vec{n},\varkappa) \in V_s$. Тогда в этом представлении характер трансляции $\underset{\sim}{a}$ равен:

$$\chi(\underset{\sim}{a})=\begin{cases} 0 & \text{при } \vec{n}\neq 0, \\ 3Ns & \text{при } \vec{n}=0, \end{cases} \quad (3.3)$$

где N - число элементарных ячеек и s -число атомов (и жестких молекулярных групп) в ячейке исходной фазы. Кратность представления Σ , характеризуемого вектором $\underset{\sim}{k}$:

$$\mu_k=\frac{1}{N}\sum_{\underset{\sim}{a}}\chi(\underset{\sim}{a})\exp i\underset{\sim}{k}\,\underset{\sim}{a}=0 \text{ если } \vec{k}_i\neq 0. \quad (3.4)$$

Это означает, что поле смещений $\vec{u}$ можно характеризовать волновыми векторами $\vec{k}=\sum_i k_i\,\vec{a}_i^{\,*}$ первой зоны Бриллюэна исходной фазы.

§ 4. Динамика решетки.

Если разложить потенциальную энергию кристалла в ряд по малым смещениям $\vec{u}(\vec{n},\varkappa,\vec{\tau},t)$, то, ограничившись членами второго порядка малости, получим:

$$F(\vec{\tau})=\sum F_{ij}^{(2)}(\vec{n},\varkappa,\vec{n}',\varkappa',\vec{\tau})\,u_i(\vec{n},\varkappa,\vec{\tau})\,u_j(\vec{n}',\varkappa',\vec{\tau}), \quad (4.1)$$

где суммирование идет по повторяющимся индексам. Учитывая трансляционную симметрию суперкристалла, получим:

$$F_{ij}^{(2)}(\vec{n},\varkappa,\vec{n}',\varkappa',\vec{\tau})=\varphi_{ij}(\vec{n}'-\vec{n},\varkappa,\varkappa',\vec{\tau}+\Delta\vec{n}), \quad (4.2)$$

причем φ должно быть инвариантно относительно преобразований

точечной группы G . Уравнение движения с учетом (4.2) имеет вид:

$$m(\varkappa)\,\ddot{u}_i(\vec{n},\varkappa,\vec{\tau},t)=$$
$$=-\sum \varphi_{ij}(\vec{n}'-\vec{n},\varkappa,\varkappa',\vec{\tau}+\Delta\vec{n})\,u_j(\vec{n}',\varkappa',\vec{\tau},t). \quad (4.3)$$

Его решения есть суперпозиции нормальных колебаний, которые можно охарактеризовать неприводимыми представлениями группы G . Как было показано в § 3, характеристический вектор $\underset{\sim}{k}$ можно выбрать из зоны Бриллюэна исходной фазы, и, следовательно, нормальную моду можно представить в виде:

$$\vec{u}(\vec{n},\varkappa,\vec{\tau},t)=\frac{1}{\sqrt{m(\varkappa)}}\vec{u}(\varkappa,\vec{\tau}+\Delta\vec{n})\exp(i\omega t-i\vec{k}\vec{n}) \quad (4.4)$$

где $\vec{u}(\varkappa,\vec{\tau})$ периодично по решетке D :

$$\vec{u}(\varkappa,\vec{\tau})=\vec{u}(\varkappa,\vec{\tau}+\vec{b}).$$

Подставив (4.4) в (4.3), получим:

$$\omega^2 u_i(\varkappa,\vec{\tau})=\sum\frac{1}{\sqrt{m(\varkappa)m(\varkappa')}}\varphi_{ij}(\vec{n},\varkappa,\varkappa',\vec{\tau})\cdot$$
$$\cdot u_j(\varkappa,\vec{\tau}+\Delta\vec{n})\exp(-i\vec{k}\vec{n}). \quad (4.5)$$

Число уравнений (4.5) бесконечно, так как периоды $\vec{\tau}$ и $\Delta\vec{n}$ несоразмерны.

Так как $\vec{u}(\varkappa,\vec{\tau})$ и $\varphi(\vec{n},\varkappa,\varkappa',\vec{\tau})$ периодичны по $\vec{\tau}$, то их можно разложить в ряды Фурье:

$$\varphi_{ij}(\vec{n},\varkappa,\varkappa',\vec{\tau})=\sum_{\vec{b}^*}\phi_{ij}(\vec{n},\varkappa,\varkappa',\vec{b}^*)\exp(i\vec{b}^*\vec{\tau}), \quad (4.6а)$$

$$u_i(\varkappa,\tau)=\sum_{\vec{b}^*}U_i(\varkappa,\vec{b}^*)\exp(i\vec{b}^*\vec{\tau}). \quad (4.6б)$$

Тогда, подставив (4.6) в (4.5), получим:

$$\omega^2 U_i(\varkappa,\vec{b}^*)=\sum_{\vec{b}'',\varkappa'} D_{ij}(\vec{k}-\Delta^*\vec{b}'',\varkappa,\varkappa',\vec{b}^*-\vec{b}'')\,U_j(\varkappa',\vec{b}''), \quad (4.7)$$

где

$$D_{ij}(\vec{k},\varkappa,\varkappa,\vec{b}^*)=\sum_{\vec{n}}\frac{1}{\sqrt{m(\varkappa)m(\varkappa')}}\phi_{ij}(\vec{n},\varkappa,\varkappa',\vec{b}^*)\exp(-i\vec{k}\vec{n}). \quad (4.8)$$

Тривиальными решениями (4.7) являются акустические фононы:

$$\vec{U}(\varkappa, \vec{b}^*) = \vec{c}_i\, \delta(\vec{b}^*), \qquad (4.9а)$$

где $\vec{c}_i$ - вектор, параллельный $\vec{a}_i$, и фазоны:

$$\vec{U}(\varkappa, \vec{b}^*) = \vec{f}(\vec{q}, \varkappa)\left[\exp(-i b_\alpha^* \vec{c}_\alpha) - 1\right], \qquad (4.9б)$$

где $\vec{c}_\alpha$ - вектор, параллельный $\vec{b}_\alpha$.

4.1. Случай малой амплитуды модуляции.

Предположим, что для модулированного кристалла можно записать:

$$\varphi(\vec{n}, \varkappa, \varkappa'; \vec{\tau}) = \varphi(\vec{n}, \varkappa, \varkappa') + \varepsilon \varphi^{(1)}(\vec{n}, \varkappa, \varkappa'; \vec{\tau}) ; \quad \varepsilon \ll 1 . \qquad (4.10)$$

Это значит, что потенциальный рельеф атомов кристалла мало искажается при модуляции. Тогда собственные значения и собственные векторы (4.5) можно представить в виде степенных рядов:

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \varepsilon \omega_1^2 + \ldots \qquad (4.11)$$

$$U_i(\lambda, \varkappa, \vec{b}^*) = U_i^{(0)}(\lambda, \varkappa, \vec{b}^*) +$$

$$+ \sum c_{ij}(\vec{b}^*, \lambda, \vec{b}'^*, \lambda') U_j(\lambda', \varkappa, \vec{b}'^*) \exp(\vec{b}'^* - \vec{b}^*) i \vec{\tau} , \qquad (4.12)$$

где λ - номер собственного вектора (4.5) и $\vec{U}^{(0)}(\lambda, \varkappa, \vec{b}^*)$ - решения (4.5) в нулевом порядке теории возмущений.

Матричный элемент возмущения:

$$\langle \vec{b}^*, \lambda | \varphi^{(1)} | \vec{b}'^*, \lambda \rangle =$$

$$= \frac{1}{V} \int d\vec{\tau} \sum_{\vec{n}, \varkappa, \varkappa'} e_i(\varkappa, \vec{k} - \Delta^* \vec{b}^*, \lambda) \varphi_{ij}^{(1)}(\vec{n}, \varkappa, \varkappa'; \vec{\tau}) e_j(\varkappa', k - \Delta^* \vec{b}'^*, \lambda') \times$$

$$\times \exp\left[i(\vec{b}^* - \vec{b}'^*)\vec{\tau} - i(\vec{k} - \Delta^* \vec{b}^*)\vec{n}\right], \qquad (4.13)$$

где $\vec{e}$ -базисные векторы поля смещений.

В первом порядке по ε имеем:

$$\omega_1 = 0 \qquad (4.14а)$$

и во втором:

$$\omega_2^2(\lambda, \vec{b}^*) = \sum \left| \langle \vec{b}^*, \lambda | \varphi^{(1)} | \vec{b}'^*, \lambda' \rangle \right|^2 \times$$

$$\times \left[\omega_0^2(\lambda, \vec{b}^*) - \omega_0^2(\lambda', \vec{b}'^*)\right]^{-1}. \qquad (4.14б)$$

Более подробно применение теории возмущений при расчете динамики решетки модулированного кристалла рассмотрено в [8-10].

§ 5. Симметрия нормальных колебаний несоразмерной фазы кристалла.

5.1. Классификация нормальных мод по неприводимым представлениям.

Как было показано ранее, представления, по которым преобразуются поля смещений, принадлежат волновым векторам $\underline{k} = (\vec{k}, 0)$. Следовательно, подгруппа трансляций в V_I представляется единичным оператором. Эти трансляции образуют инвариантную подгруппу, и искомые представления совпадают с неприводимыми представлениями фактор-группы; фактор-группа изоморфна группе G_3, образованной элементами g_3 из $(g_3, g_I) \in G$. Следовательно, нормальные моды можно классифицировать по неприводимым представлениям G_3, т.е. трехмерной группы. Чтобы определить колебательное представление этой группы, рассмотрим, как преобразуются положения атомов (3.1) под действием (g_3, g_I). Так как $(g_3, g_I) \in G$, то

$$\begin{aligned} R_3 \vec{R}(\vec{n}, \varkappa) + \vec{v}_3 &= \vec{R}(\vec{n}', \varkappa'), \\ R_I \vec{\tau} + \vec{v}_I &= \vec{\tau}'. \end{aligned} \qquad (5.1)$$

Здесь элемент пространственной группы $g_{3(I)}$ образован элементом точечной группы $R_{3(I)}$ и соответствующей ему непримитивной трансляцией $\vec{v}_{3(I)}$. Тогда

$$R_3 \vec{u}(\vec{n}, \varkappa, \vec{\tau}) = \vec{u}'(\vec{n}', \varkappa', \vec{\tau}') \tag{5.2}$$

и отсюда:

$$\vec{u}'(\varkappa', \tau + \Delta\vec{n}') \exp(-i\vec{k}'\vec{n}') =$$

$$= \exp(i\vec{k}\vec{n}) R_3 \vec{u}(\varkappa, \vec{\tau} + \Delta\vec{n}), \tag{5.3а}$$

$$\vec{U}(\varkappa', \vec{b}^*) = R_3 \vec{U}(\varkappa, R_I^{-1} \vec{b}^*) \times$$

$$\times \exp[i(R_3\vec{k} - \Delta^*\vec{b}^*)\vec{u}(\varkappa) + i\vec{b}^*\vec{v}_I], \tag{5.3б}$$

где $\vec{u}(\varkappa) = R_3 \vec{R}(\vec{n}, \varkappa) + \vec{v}_3 - \vec{R}(\vec{n}, \varkappa)$ – элемент решетки Λ. Согласно (5.3б), поля смещений с волновым вектором $\vec{k}$ образуют представление группы $\vec{k}$ такое, что

$$R_3 \vec{k} = \vec{k} (mod\, \Lambda^*).$$

Тогда характер колебательного представления с волновым вектором $\vec{k}$ есть:

$$Sp(g_3, g_I) = Sp(R_3) \sum_{\substack{\vec{b}^*(R_I\vec{b}^* = \vec{b}) \\ \varkappa(\varkappa' = \varkappa)}} \exp[i(\vec{k} - \Delta^*\vec{b}^*) u(\varkappa) - i\vec{b}^*\vec{v}_I]. \tag{5.4}$$

Для вращательных мод правую часть надо домножить на $\det R_3$.

5.2. Правила отбора.

Трансформационные свойства нормальных мод связаны с правилами отбора также, как и в обычных кристаллах. Рассмотрим комбинационное рассеяние света (КРС). Электрическое поле световой волны можно представить как векторное поле с компонентами только в V_3. Оно преобразуется согласно группе вектора $\vec{k} = 0$ (если считать длину волны света бесконечно большой) и описывается представлением, заданным компонентами R_3 элементов G.

Вклад в свободную энергию, обусловленный процессом КРС, равен:

$$F = \sum \alpha_{ijp}(\vec{n}, \varkappa, 0) E_i E_j u_p(\vec{n}, \varkappa, 0) =$$

$$= \sum_{\vec{b}^*} U_p(\varkappa, \vec{b}^*) \frac{\alpha_{ijp}(\vec{n}, \varkappa, 0)}{\sqrt{m(\varkappa)}} E_i E_j \exp[-i(\vec{k} + \Delta^*\vec{b}^*)\vec{n}], \tag{5.5}$$

где α_{ijp} – производная поляризуемости кристалла по малому смещению $u_p(\vec{n}, \varkappa, 0)$. Из (5.5) следует, что $F \neq 0$ если $\vec{k} = \Delta^*\vec{b}^*$. Таким образом, кроме мод с $\vec{k} = 0$ в спектре КРС становятся активными моды с $\vec{k} = \Delta^*\vec{b}^* \neq 0$ ($\vec{b}^* \notin D^*$). Подставляя это в (5.4), получим, что для колебаний, активных в КРС:

$$Sp(g_3, g_I) = Sp(R_3) \sum_{\substack{\vec{b}^*(R_I\vec{b}^* = \vec{b}^*) \\ \varkappa(\varkappa' = \varkappa)}} \exp(i\vec{b}^*\vec{v}_I). \tag{5.6}$$

Правила отбора зависят также от вращательной симметрии мод. Мода может быть активной, если она соответствует неприводимому представлению, которое является компонентой представления симметричного тензора второго ранга.

§ 6. Вывод правил отбора для КРС в несоразмерных фазах некоторых сегнетоэлектриков.

6.I. K_2SeO_4.

Кристалл K_2SeO_4 является несоразмерным в температурном интервале 93 К – I30 К. Выше I30 К его пространственная группа $G_3 = Pnam$ с четырьмя молекулами на ячейку. Переход в несоразмерную фазу обусловлен конденсацией мягкой моды симметрии Σ_2 в точке $\vec{q} = (1-\delta)\vec{a}_1^*/3 = \alpha\vec{a}_1^*$ [II]. Разложение тензорного представления на неприводимые в парафазе:

$$\Gamma_{KP} = 3A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}. \tag{6.I}$$

И соответственно в несоразмерной фазе:

$$\Gamma_{KP} = 3\Gamma_{++++} + \Gamma_{++--} + \Gamma_{+-+-} + \Gamma_{+--+} \,. \tag{6.2}$$

Генераторы группы G (см.Приложение):

$$\left\{ \begin{matrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{matrix} \middle| \left(\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{\alpha}{2}\right) \right\} = (\sigma_x, -1) \leftrightarrow \sigma_x \,, \tag{6.3а}$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \middle| \left(\frac{1}{2};\frac{1}{2};0;\frac{1-\alpha}{2}\right) \right\} = (\sigma_y, 1) \leftrightarrow \sigma_y \,, \tag{6.3б}$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \middle| \left(0;0;\frac{1}{2};\frac{1}{2}\right) \right\} = (\sigma_z, 1) \leftrightarrow \sigma_z \,. \tag{6.3в}$$

Характеры неприводимых представлений группы G приведены в таблице I. Преобразования положений атомов при операциях группы G показаны в табл.2.

Рассмотрим нормальные колебания атомов K_2SeO_4 в несоразмерной фазе при $\vec{b}^* = 0$. Согласно (5.6), характеры колебательного представления для трансляционных мод:

$$\chi\,(36, 0, 0, 12, 0, 0, 0, 0)\,, \tag{6.4а}$$

и для ориентационных:

$$\chi\,(12, 0, 0, -4, 0, 0, 0, 0)\,. \tag{6.4б}$$

Звезда $\vec{b} = 0$ имеет колебательное представление:

$$\Gamma_{кол.} = 7(\Gamma_{++++} + \Gamma_{++--} + \Gamma_{+-+-} + \Gamma_{+--+}) + 5(\Gamma_{+---} + \Gamma_{+++-} + \Gamma_{++-+} + \Gamma_{+-++})\,. \tag{6.5}$$

В общем случае $\vec{b}^* = \ell \vec{b}_4^*$ аналогичные вычисления с использованием (5.6) дают:

$$\Gamma_{кол.} = [6+(-1)^\ell](\Gamma_{++++} + \Gamma_{++--} + \Gamma_{+-+-} + \Gamma_{+--+}) + [6-(-1)^\ell](\Gamma_{+---} + \Gamma_{+++-} + \Gamma_{++-+} + \Gamma_{+-++})\,. \tag{6.6}$$

Таким образом, полное число линий в компоненте тензора КР в несоразмерной фазе равно $\sum_\ell [6+(-1)^\ell]$ и обращается в бесконечность. Однако, если $\varepsilon \ll 1$ (см.(4.II)), то дисперсионные кривые фононов при переходе в несоразмерную фазу искажаются мало и, если $\delta \ll 1$, как в большинстве известных сейчас несоразмерных сегнетоэлектриков, то частоты линий, соответствующих $\ell > 5$, будут близки к частотам с $\ell' = \ell - 5$ и поэтому суммирование по ℓ можно ограничить $\ell = 5$. Учет $\ell > 5$ приводит к уширению линий с $\ell \leq 5$, а так как при $\varepsilon \ll 1$, $\delta \ll 1$, их интенсивность мала и разность частот незначительна, то этот вклад может быть мало заметным.

Несколько больший эффект можно ожидать для низкочастотного колебания, соответствующего фазону. В спектрах мандельштам-бриллюэновского рассеяния ему должна соответствовать линия с уширенным высокочастотным краем. Относительная величина уширения будет значительнее по уравнению с оптическими колебаниями из-за более низкой частоты и более крутой дисперсионной кривой.

Ограничившись $\ell = 5$, получим, что в каждой компоненте тензора КР несоразмерной фазы можно наблюдать 36 линий, что совпадает с числом линий в сегнетофазе (α =I/3, то есть δ =0). Это действительно наблюдалось в ряде работ (см.,например, [I2]), но до сих пор не находило объяснения. При δ =0 линии $\ell > 5$ и $\ell \leq 5$ совпадают точно и вышеупомянутое уширение должно исчезнуть. Резкое увеличение ε при этом переходе может существенно изменить спектр, однако число наблюдаемых линий КР не изменяется. Очевидно, что аналогичные эффекты можно наблюдать и в изоморфных K_2SeO_4 кристаллах (Rb_2ZnCl_4,

$Rb_2 ZnBr_4$ и т.д.).

6.2. $(NH_4)_2 BeF_4$.

Используя результаты [I3] , методом, изложенным в Приложении, легко получить, что группы G несоразмерных фаз K_2SeO_4 и $(NH_4)_2BeF_4$ совпадают, если в (6.3) подставить:

$$\alpha = \frac{1-\delta}{2} . \qquad (6.7)$$

Характер колебательного представления для трансляционных мод:

$$\chi(36, 0, 0, 12, 0, 0, 0, 0), \qquad (6.8а)$$

и для ориентационных:

$$\chi(36, 0, 0, -12, 0, 0, 0, 0). \qquad (6.8б)$$

Характеры неприводимых представлений совпадают с приведенными в таблице I. Звезды $\vec{b}^* = 0$ и $\vec{b}^* = l\vec{b}_z^*$ имеют представление:

$$\Gamma_{кол.} = 9(\Gamma_{++++} + \Gamma_{+--+} + \Gamma_{+-+-} + \Gamma_{++--}) + 9(\Gamma_{+---} + \Gamma_{+++-} + \Gamma_{++-+} + \Gamma_{+-++}). \qquad (6.9)$$

Аналогично K_2SeO_4 и с учетом (6.7), ограничившись l =3, получим, что в несоразмерной и сегнетоэлектрической фазах должно наблюдаться 36 линий в каждой компоненте тензора КР.

ТАБЛИЦА I.

ХАРАКТЕРЫ НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ГРУППЫ G ДЛЯ K_2SeO_4 И ИЗОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛОВ

	E	$(\sigma_x, -1)$	$(\sigma_y, 1/2)$	$(\sigma_z, 1/2)$	$(i, -1)$	$(C_x, 1)$	$(C_y, -1)$	$(C_z, -1/2)$	Активность в компонентах тензора КРС и ИК-поглощений
Γ_{++++}	1	1	1	1	1	1	1	1	α_{xx} α_{yy} α_{zz}
Γ_{+--+}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	α_{xy}
Γ_{+-+-}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	α_{xz}
Γ_{++--}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	α_{yz}
Γ_{+---}	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	
Γ_{+++-}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	P_z
Γ_{++-+}	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	P_y
Γ_{+-++}	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	P_x

ТАБЛИЦА 2

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОЖЕНИЙ АТОМОВ K_2SeO_4 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ ГРУППЫ G

E	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8	$(SeO_4)1$	$(SeO_4)2$	$(SeO_4)3$	$(SeO_4)4$
$(\sigma_x, -1)$	3	4	I	2	7	8	5	6	3	4	I	2
$(\sigma_y, 1)$	2	I	4	3	6	5	8	7	2	I	4	3
$(\sigma_z, 1)$	I	2	3	4	5	6	7	8	I	2	3	4
$(i, -1)$	4	3	2	I	8	7	6	5	4	3	2	I
$(c_x, 1)$	2	I	4	3	6	5	8	7	2	I	4	3
$(c_y, -1)$	3	4	I	2	7	8	5	6	3	4	I	2
$(c_z, -1)$	4	3	2	I	8	7	6	5	4	3	2	I

§ 7. Заключение

В настоящее время теоретико-групповые методы получили широкое распространение для объяснения физических свойств кристаллов. Применение этих методов для несоразмерных фаз стало возможным лишь в последнее время, когда появились методы описания их структуры с помощью n-мерных групп. В [I5,I6] использование этого аппарата позволило получить правила отбора для генерации второй гармоники и инфракрасного поглощения. Проведенное в настоящей работе рассмотрение динамики решетки и симметрии её колебаний позволило классифицировать линии спектра комбинационного рассеяния в несоразмерных фазах. Изложенный метод иллюстрируется на примере кристаллов K_2SeO_4, $(NH_4)_2SeO_4$, для которых построены четырехмерные пространственные группы, найдены характеры колебательного представления и выведены правила отбора.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Построение 3+α -мерной пространственной группы модулированного кристалла.

Элемент симметрии $g=(g_3, g_I)$ 3+d -мерной группы G модулированного кристалла должен удовлетворять условию:

$$g\underline{R}(\vec{n}, \varkappa, \vec{\tau}) = \underline{R}(\vec{n}', \varkappa', \vec{\tau}'). \qquad (\text{П.1})$$

Отсюда следует, что

$$g_3 \vec{R}_0(\vec{n}, \varkappa) = \vec{R}_0(\vec{n}'; \varkappa'), \qquad (\text{П.2})$$

то есть

$$g_3 \in G_3, \qquad (\text{П.3})$$

$$R_3 \vec{q} = R_I \vec{q}, \qquad (\text{П.4})$$

где R_3, R_I - элементы точечных групп, соответствующие элементам g_3, g_I пространственных групп,

$$R_3 \vec{f}(\vec{q}, \varkappa) = \vec{f}(\vec{q}', \varkappa') \exp[i(R_3, R_I)\underline{q}\cdot\underline{v} + i\vec{K}\vec{r}(\varkappa')], \qquad (\text{П.5})$$

где $\underline{q} = (\vec{q}, \vec{b}_1^*)$, $\vec{K} = \vec{q}' - R_3\vec{q}$ - вектор решетки Λ^*, $\underline{v} = (\vec{v}_3, \vec{v}_I)$. Равенства (П.2) и (П.3) овначают, что исходная структура должна быть инвариантна относительно преобразований группы G. (П.4) и (П.5) эквивалентны требованию инвариантности волны модуляции относительно этой группы.

(П.3) определяет группу G_3, т.е. элементы g_3 группы G. (П.4) задает 3+d -мерную точечную группу, и (П.5) - непримитивные трансляции, соответствующие её элементам. Таким образом, группа G полностью построена. Так, например, для кристалла K_2SeO_4 известно, что пространственная группа

$G_3 = Pnam$ с генераторами:

$$\left\{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \left(\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right)\right\} = \sigma_x, \qquad (\text{П.6а})$$

$$\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \left(\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; 0\right)\right\} = \sigma_y, \qquad (\text{П.6б})$$

$$\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \middle| \left(0; 0; \tfrac{1}{2}\right)\right\} = \sigma_z. \qquad (\text{П.6в})$$

Согласно (П.4) и так как

$$\vec{q} = (1-\delta)\vec{a}_1^*/3 = \alpha\vec{a}_1^*$$

генераторы точечной группы несоразмерной фазы есть:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (\sigma_x, -1), \qquad (\text{П.7а})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\sigma_y, 1), \qquad (\text{П.7б})$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\sigma_z, 1). \qquad (\text{П.7в})$$

Пользоваться непосредственно равенством (П.6) для получения непримитивных трансляций группы G не всегда удобно, т.к. это требует знания набора функций $\vec{f}(\vec{q}, \varkappa)$, то есть амплитуды модуляции. Упростить эту задачу можно, если учесть симметрию этого искажения решётки. Так для K_2SeO_4 модуляция структуры обусловлена конденсацией фонона симметрии Σ_2. Этому неприводимому представлению звезды вектора $\vec{q}$ соответствуют характеры:

$$\chi(E, \sigma_y, \sigma_z, C_x) = (1, -1, -1, 1), \qquad (\text{П.8})$$

следовательно, для σ_y и σ_z

$$\sigma \vec{f}(\vec{q}, \varkappa) = -\vec{f}(\vec{q}, \varkappa).$$

Т.к. вектор $\vec{q}$ инвариантен относительно этих элементов симметрии, то $\vec{K} = 0$, и отсюда имеем:

$$-1 = \exp(-i\vec{b}_1 {}^* \vec{v}_I)$$

или $\vec{v}_I = \vec{b}_1/2$.

Тогда в 4-мерном базисе:

$$(\vec{a}_1, \ (1-\delta)\vec{b}_1/3),$$
$$(\vec{a}_2, \ 0),$$
$$(\vec{a}_3, \ 0),$$
$$(\vec{a}_4, \ 0),$$

построенном в соответствии с (2.4), получим, что для $(\sigma_y, 1)$

$$v_I = (1-\alpha)/2,$$

и для $(\sigma_z, 1)$

$$v_I = 1/2.$$

Кроме того, отметим, что так как направления $\vec{q}$ и $-\vec{q}$ эквивалентны, то элементу $(i, -1)$ соответствует непримитивная трансляция $v_I = 0$. Это позволяет построить всю группу G; её генераторы:

$$\left\{ \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \middle| \left(\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; -\tfrac{\alpha}{2}\right) \right\} = (\sigma_x, -1), \qquad (\text{П.9а})$$

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \left(\tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}; 0; \tfrac{1-\alpha}{2}\right) \right\} = (\sigma_y, 1), \qquad (\text{П.9б})$$

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \left(0; 0; \tfrac{1}{2}; \tfrac{1}{2}\right) \right\} = (\sigma_z, 1). \qquad (\text{П.9в})$$

Важно подчеркнуть, что равенство (П.4) существенно ограничивает возможные направления модуляции структуры кристалла. Вектор $\vec{q}$, как следует из (П.4), не может иметь проекций на симметрийно неэквивалентные оси кристалла. В противном случае спектр векторов $\{\vec{q}\}$ должен содержать $\vec{q} = 0$, то есть группа G_3 не совпадает с группой исходной немодулированной фазы кристалла и переход в несоразмерную фазу сопровождается также однородным по пространству искажением структуры. Такая ситуация наблюдается, видимо, в недавно открытой несоразмерной фазе бифенила [17].

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Koptsik. Informal Communications in Mathematical Chemistry, 1980, 3, 1.
2. А.В.Шубников, В.А.Копцик. Симметрия в науке и искусстве. М.,"Наука", 1972.
3. P.M. de Wolff. Acta Cryst., 1974, A30, 197.
4. A.Janner, T.Janssen. Phys.Rev., 1977, B15, 643.
5. А.В.Шубников. Симметрия и антисимметрия точечных фигур. М.,Изд.АН СССР,1951.
6. Н.В.Белов, Т.С.Кунцевич. Acta Cryst., 1971, A27, 511.
7. Е.Вильсон, Дж.Дешиус,П.Кроес. Теория колебательных спектров молекул. М.,ИЛ.,1960.
8. В.Ф.Шабанов, А.Н.Втюрин, С.Я.Ветров. Применение теории симметрии к изучению оптических свойств несоразмерных структур сегнетоэлектрических кристаллов. Препринт ИФСО-103Ф, Красноярск,1979.
9. A.D. Bruce, R.A. Cowley. J. Phys. C., 1978, 11, 3577.
10. W.B. Walker. Can.J. Phys., 1978, 56, 127.
11. M. Iizumi, J.D. Axe, G. Shirane, K. Shimaoka. Phys. Rev., 1977, B15, 4392.
12. M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi, Y. Takagi. J. Phys. Soc. Japan, 1977, 42, 1229.
13. M. Iizumi, K. Gesi, Sol. State Commun., 1977, 22, 37.
14. A.H. Moudden, F. Denoyer, J.P. Benoit, F. Fitzgerald. Sol. State Commun., 1978, 28, 575.
15. T. Janssen. J. Phys. C, 1979, 12, 5381.
16. А.Н.Втюрин, В.Ф.Шабанов,К.С.Александров. ЖЭТФ,1979,77,2358.
17. H. Calleau, F. Moussa, J. Mons. Solid State Commun., 1979, 31, 521.