

УДК 538.913

О.В. Бокотей, І.І. Небола

Ужгородський національний університет, 88000 Ужгород, вул. Волошина, 54

ОПИС СТРУКТУРИ І СИМЕТРІЇ КОЛИВНОГО СПЕКТРУ КРИСТАЛІВ Tl_3TaS_4 В КОНЦЕПЦІЇ НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ

В концепції надпросторової симетрії на прикладі структури кристалу Tl_3TaS_4 детально проведено класифікацію коливань із врахуванням кольорової позиційної симетрії для всіх зірок хвильових векторів кубічної фази (просторова група симетрії T_d^3), отримано повне коливне зображення в центрі зони Брілюена та його розклади по незвідних зображеннях для кожного атому кристалічної ґратки, відповідно.

Ключові слова: концепція надпросторової симетрії, надґратка, протокристал.

Серед широкої різноманітності структурних типів, відомих на даний час, без попереднього проведення детального симетрійного аналізу коливних представлень розібратися неможливо. Це ускладнює виявлення і встановлення в них певних закономірностей. Такий аналіз проведемо, виходячи з концепції надпросторової симетрії, згідно якої коливні представлення можуть бути отримані для кожної позиції атома структури.

Узагальнена симетрія в складних кристалах проявляється через додаткову трансляційну інваріантність, що реалізується між позиціями природних надґраток. Подальше узагальнення точкової симетрії реалізується через побудову модуляційних функцій збурення масового, векторного та тензорного типу [1].

Сполуки тіотанталату талію типу Tl_3TaS_4 кристалізуються в фєдорівській групі $I43m - T_d^3$.

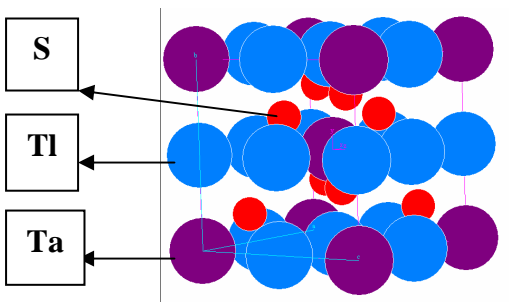


Рис. 1. Кристалічна структура Tl_3TaS_4

Атоми займають позиції: $6Tl(b):[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, $2Ta(a):[000]$, $8S(c):[xxx]$ ($x=0,18$).

Структура формується з безкінечних ланцюгів вздовж трьох координатних напрямків, до яких входять координаційні тетраедри атомів тантала та восьмигранники атомів талію. Останні представляють собою тетрагональні антипризми з дієдричними основами.

Міжатомні віддалі $Ta - S = 2,39 \text{ \AA}$ та

$Tl - S = 3,14 \text{ \AA}$. Період ґратки $a = 7,67 \text{ \AA}$.

Обидві пари чотириатомних зв'язків окремо представляють собою координаційні тетраедри, так само як у тантала [2].

Оскільки ґратка Браве – об'ємцентрована, примітивна комірка містить 8 атомів. Атоми тантала, тетраєдрично оточені атомами сірки, формують молекулярні аніони (TaS_4^{3-}) симетрії T_d , а катіони Tl^+ в комірці займають позиції з симетрією D_{2d} .

Розглянемо структуру складного кристалу Tl_3TaS_4 у концепції надпросторової симетрії [3].

Кристалічна структура кубічного кристалу Tl_3TaS_4 може розглядатися як природня $4a \times 4a \times 4a$ - надґратка в (3+3) – вимірному базисі:

- прямому

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0, \frac{b}{2}, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{\bar{b}}{2})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{b}{2}, \frac{\bar{b}}{2}) \\ \mathbf{a}_3 &= (0, 0, a, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{b}{2}) \\ \mathbf{a}_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0) \\ \mathbf{a}_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0) \\ \mathbf{a}_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b) \end{aligned} \quad (1)$$

та оберненому

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= (\frac{2\pi}{a}, 0, 0, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_2^* &= (0, \frac{2\pi}{a}, 0, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_3^* &= (0, 0, \frac{2\pi}{a}, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_4^* &= (0, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{2\pi}{b}, 0, 0) \\ \mathbf{a}_5^* &= (\frac{\pi}{2a}, 0, \frac{\pi}{2a}, 0, \frac{2\pi}{b}, 0) \\ \mathbf{a}_6^* &= (\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, 0, 0, 0, \frac{2\pi}{b}) \end{aligned} \quad , \quad (2)$$

Трьохмірні компоненти векторів $\mathbf{a}_4^*, \mathbf{a}_5^*, \mathbf{a}_6^*$ оберненого базису визначають елементарні вектори модуляції, тобто,

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= (\pi/2a, \pi/2a, 0) \\ \mathbf{q}_2 &= (\pi/2a, 0, \pi/2a) \\ \mathbf{q}_3 &= (0, \pi/2a, \pi/2a) \end{aligned} \quad (3)$$

Даний кристал описується класом T_d^3 , для якого всі 32 можливі комбінації векторів модуляції можна розбити на 6 зірок: 2 однопроменеві зірки $\{q_{000}\}$ ($q_{000} = 0, 0, 0$), $\{q_{222}\}$ ($q_{222} = \pi/a, \pi/a, \pi/a$); дві трипроменеві $\{q_{200}\}$ ($q_{200} = \pi/a, 0, 0$; $q_{020} = 0, \pi/a, 0$; $q_{002} = 0, 0, \pi/a$) та $\{q_{220}\}$ ($q_{220} = \pi/a, \pi/a, 0$; $q_{202} = \pi/a, 0, \pi/a$; $q_{022} = (0, \pi/a, \pi/a)$); та дві дванадцятипроменеві $\{q_{110}\}$ ($q_{110} = \pi/2a, \pi/2a, 0$ і т. д.); $\{q_{112}\}$ ($q_{112} = \pi/2a, \pi/2a, \pi/a$ і т. д.).

Вибір (3-d) базису на основі простої кубічної ґратки дозволяє генерувати 32 вузли для локалізації масових характеристик мотиву складного кристалу. Локалізація різних масових характеристик у цих вузлах дає можливість сформулювати модель гіпотетичної 32-атомної щільно упакованої складної ґратки. Збіг кількості вузлів у ґратці протокристалу з кількістю векторів модуляції дозволяє записати 32 рівняння,

що описують незалежний масовий стан у кожному вузлі. Ця система має вид:

$$M(r_k) = \sum_{j=1}^s \rho(q_j) \exp\{iq_j r_k\}, \quad (4)$$

де $M(r_k)$ – маса атомів у позиціях r_k ; q_j – вектори модуляції ($j, k = \overline{1, s}$).

Всі 32 вузли протокристалу генеруються з позицій: (0, 0, 0), (a, 0, 0), (a, a, 0), (a, a, a), (2a, 0, 0), (2a, a, 0).

Система рівнянь для визначення масових модуляційних функцій орбіт і заданих через відповідні зірки модуляційних векторів має вигляд:

$$\begin{aligned} M_1 &= \rho_1 + 3\rho_2 + 12\rho_3 + 12\rho_4 + \rho_5 + 3\rho_6 \\ M_2 &= \rho_1 + 3\rho_2 - 4\rho_3 - 4\rho_4 + \rho_5 + 3\rho_6 \\ M_3 &= \rho_1 - \rho_2 + 4\rho_3 - 4\rho_4 + \rho_5 - \rho_6 \\ M_4 &= \rho_1 - 3\rho_2 - \rho_5 + 3\rho_6 \\ M_5 &= \rho_1 + \rho_2 - \rho_5 - \rho_6 \\ M_6 &= \rho_1 - \rho_2 - 4\rho_3 + 4\rho_4 + \rho_5 - \rho_6 \end{aligned} \quad (5)$$

Функція масової модуляції $M(r_k)$ визначена на дискретній множині точок кристалічного простору, що задаються радіус-вектором вузлів базової структури r_k .

$$\begin{aligned} M_1 &= M_{Ta}; M_2 = M_{Tl}; \\ M_4 &= M_S; M_3 = M_5 = M_6 = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Розв'язок системи (5) має вигляд:

$$\begin{aligned} \rho_1 = \rho_5 &= \frac{3M_{Tl} + M_{Ta} + 4M_S}{32}; \\ \rho_2 = \rho_4 &= \frac{3M_{Tl} + M_{Ta} - 4M_S}{32}; \\ \rho_3 = \rho_6 &= \frac{M_{Ta} - M_{Tl}}{32}; \end{aligned} \quad (7)$$

(3+3)-вимірні базиси із врахуванням масових співвідношень дозволяють записати мотив кристалу Tl_3TaS_4 через мотив протокристалу:

$$\rho_0 = \frac{3M_{Tl} + M_{Ta} + 4M_S}{32}; \quad (8)$$

Проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод в надпросторовому підході.

Для отримання розкладу повного коливного зображення за незвідними зображеннями в надпросторовому підході

Таблиця 1

Розклади незвідних зображень для т.Г

Атом	Незвідні зображення
Ta(000)	τ_4
Tl (2a00)	$\frac{2}{3}\tau_4 + \frac{1}{3}\tau_5$
Tl (02a0)	$\frac{2}{3}\tau_4 + \frac{1}{3}\tau_5$
Tl (002a)	$\frac{2}{3}\tau_4 + \frac{1}{3}\tau_5$
3 Tl	$2\tau_4 + \tau_5$
S (aaa)	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5$
$S(\bar{a}\bar{a}\bar{a})$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5$
$S(\bar{a}\bar{a}a)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5$
$S(a\bar{a}\bar{a})$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{1}{2}\tau_4 + \frac{1}{4}\tau_5$
4S	$\tau_1 + \tau_3 + 2\tau_4 + \tau_5$

достатньо знати характери, які визначаються наступним чином:

$$\chi(g_3, g_d) = \chi(R_3) \sum_{\substack{j, j' \\ R_d b^* = b^*}} \exp\{i(k - \Delta^* b^*)u(j)\}, \quad (9)$$

де (g_3, g_d) – просторові елементи, (R_3, R_d) – точкові елементи, $\Delta^* b^* = q$, b^* – обернений базовий вектор фазового простору, $u(j)$ служить для узгодження трансляційних та точкових операцій симетрії при їх дії на модуляційні функції.

Проведений теоретико-груповий аналіз особливостей поведінки фононних віток в околі точки Г. Коливне зображення при цьому має вигляд:

$$\Gamma(T_d^3) = \tau_1 + \tau_3 + 5\tau_4 + 2\tau_5 \quad (10)$$

В рамках цього підходу проведена класифікація симетрії коливних мод цього кристалу (табл. 1).

Таким чином, використання надпросторового підходу [4-6] дозволяє проаналізувати розклад коливних зображень по незвідним зображенням як для окремої позиції орбіти, так і всієї орбіти атомів певного сорту і, тим самим, дослідити вклад певного сорту атомів в повне коливне представлення складного кристалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Janner A., Janssen T. Symmetry of incommensurate crystal phases. 2. Incommensurate basic structures // Acta. Cryst. – 1980. – Vol. A36. – P. 408-415.
- Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Турянця И.Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды // Вища школа. – Львов. - 1983. - С.28-30.
- Janssen T., Janner A. Superspace groups and representations of ordinary space groups: alternative approaches to the symmetry of incommensurate crystal phases // Physica. - 1984. - Vol. 126A. - P. 163-176.
- Небола І.І. Композиційні особливості складних кристалів та їх прояв у динаміці ґратки // Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – № 2, – 1998. – С. 54-57.
- P.M. de Wolff, Janssen T., Janner A. The superspace groups of incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation // Acta. Cryst. – 1981. – Vol. A37. – P. 625-636.
- Janssen T. On the lattice dynamics of incommensurate crystal phases // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – Vol.12. – P. 1534 – 1543.

Стаття надійшла до редакції 15.02.2012

O.V. Bokotey, I.I. Nebola

Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

THE DESCRIPTION OF STRUCTURE AND SYMMETRY OF A PHONON SPECTRUM OF CRYSTALS Tl_3TaS_4 BY USING THE SUPERSPACE SYMMETRY CONCEPT

To concepts of superspace symmetry by the example of structure of crystal Tl_3TaS_4 it is in details lead classification of oscillations in view of color item symmetry for all stars of wave vectors of a cubic phase (group of spatial symmetry T_d^3), the complete oscillatory image at centre of Brillouin zone and its decompositions after irreducible representations for each atom of a crystalline lattice, accordingly is received.

Key words: the superspace symmetry concept, superlattice, protocystal.

О.В. Бокотей, И.И. Небола

Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, ул. Волошина, 54

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И СИММЕТРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА КРИСТАЛЛОВ Tl_3TaS_4 В КОНЦЕПЦИИ СВЕРХПРОСТРАНСТВЕННОЙ СИММЕТРИИ

В концепции сверхпространственной симметрии на примере структуры кристалла Tl_3TaS_4 детально проведено классификацию колебаний с учетом цветной позиционной симметрии для всех звезд волновых векторов кубической фазы (пространственная группа симметрии T_d^3), получено полное колебательное изображение в центре зоны Бриллюэна и его разложения по неприводимым представлениям для каждого атома кристаллической решетки, соответственно.

Ключевые слова: концепция сверхпространственной симметрии, сверхрешетка, протокристалл.