Министерство образования и науки России

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Пензенский Государственный Университет»

Факультет приборостроения, информационных технологий и электроники

Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:

«Основы кристаллофизики»

на тему: «Псевдосимметрия кристаллических структур»

Выполнила:ст.гр.14ПФ1

Семенова Ю.А.

Проверила:к.ф-м.н.

Грозная Е. В.

Принято к защите 11.12.17

Дата, подпись преподавателя

Оценка отлично

Оценка, подпись преподавателя

Пенза 2017 год

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Пензенский государственный университет»

Факультет приборостроения, информационных технологий и электроники

Кафедра «Физика»

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

М.Б.Семенов

(подпись, инициалы, фамилия)

«11» декабря 2017г.

ЗАДАНИЕ

по курсовой работе студента

Семенова Юлия Алексеевна

по дисциплине «Кристаллофизика»

Группа 14ПФ1

1.Тема работы: Псевдосимметрия кристаллических структур

2.Руководитель: к.ф.-м.н доцент кафедры Грозная Е. В.

3.Срок сдачи студентом законченной работы 11.12.2017

4.Перечень подлежащих разработке вопросов:

- Исследовать процесс возникновения псевдосимметрии в кристаллах
- Рассмотреть виды псевдосимметрии атомных структур кристаллов
- Проанализировать влияние псевдосимметрии на физические свойства кристалла

Подпись студента

Подпись преподавателя

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1 ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ 6
2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ ПСЕВДОСИММЕТРИИ....9
3 ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ 63
4 УСЛОВИЯ ПРИ КОТОРЫХ КРИСТАЛЛ СЧИТАЕТСЯ ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫМ 15
5 ПСЕВДОСИММЕТРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ..... **Ошибка! Закладка не определена.**8
6 ПСЕВДОСИММЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ 23
ЗАКЛЮЧЕНИЕ....25
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 26
ПРИЛОЖЕНИЯ 27

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем физики кристаллов является установление взаимосвязи химического состава и атомной структуры кристаллов с их физическими свойствами. Большие математические трудности аналитического и численного решения квантовомеханических уравнений, которыми описывается движение атомов и частиц в твердом теле общеизвестны и, по-видимому, нет надежды на строгое и полное решение этой проблемы в ближайшем будущем. В связи с невозможностью в настоящее время решения проблемы «атомная структура — физические свойства» в ее общей постановке, представляет интерес выявить некоторые общие для всех кристаллов факторы, связанные с их атомным строением и влияющие на физические свойства.

Под атомной структурой кристалла обычно понимают геометрическое расположение атомов в пространстве, т.е. геометрический аспект микростроения кристалла, а также параметры тепловых колебаний атомов. Такую информацию дает рентгеноструктурный анализ кристаллов. Важнейшей геометрической особенностью кристаллов является симметрия, и поэтому при поиске геометрических факторов, влияющих на физические свойства, наиболее естественно анализировать симметрические особенности кристаллических структур. Одной из таких структурных особенностей, характерной для достаточно большого числа кристаллов, является псевдосимметрия.

Сегодня известно несколько типов симметрических особенностей атомных структур кристаллов, которые обычно называются псевдосимметрическими или сверхсимметрическими [1] общим для таких кристаллов является то, что значительная часть их атомной структуры инвариантна относительно изометрических операций, не содержащихся в пространственной или точечной группе симметрии кристалла. Имеется, например, довольно обширный класс кристаллов, которые содержат атомные

фрагменты, инвариантные относительно некристаллографических операций симметрии [2]. Примерами таких структур являются молекулярные кристаллы со «сверхфедоровской» симметрией [3].

Ограничимся случаем, когда значительная часть структуры кристалла инвариантна относительно операций симметрии, совместимых с кристаллической решеткой такую псевдосимметрию назовем федоровской, подчеркивая этим именно кристаллографический (федоровский) характер повышения симметрии фрагментов кристаллической структуры. С федоровской псевдосимметрией часто встречаемся, например, при структурных фазовых переходах второго рода, когда кристалл переходит в диссимметричную фазу путем искажения части кристаллической структуры [4]. При этом достаточно большая часть электронной плотности сохраняет симметрию высокосимметричной фазы, хотя в целом структура инвариантна относительно некоторой ее подгруппы. [5]

Аналогичная ситуация характерна для многих неорганических кристаллов, структуру которых можно представить, как усложнение классических плотнейших упаковок [6] такие же псевдосимметрические особенности строения характерны и для многих твердых растворов, упорядочивающихся сплавов (сверхструктур) и т.д.

В настоящей работе излагаются основные представления о симметрийных и кристаллохимических аспектах описания атомных структур кристаллов с федоровской псевдосимметрией, описываются методы ее количественной оценки, а также подходы, позволяющие использовать псевдосимметрические особенности кристаллов для описания их физических свойств.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

Наиболее изученными псевдосимметричными кристаллами являются кристаллы с трансляционной псевдосимметрией, которые качественно были рассмотрены М. Бюргером [7]. Он назвал их сверхструктурами и описал формулой: субструктура + дополнительная структура = сверхструктура.

Сверхструктуры могут рассматриваться как частный случай производных структур [6]. Производные структуры, а, следовательно, и сверхструктуры по конкретному способу их образования можно условно разделить на сверхструктуры искажения и замещения. Замещенные структуры получаются, если набор атомов в базисной структуре заменить другим набором с близкими по рассеивающей способности атомами. При этом трансляционная псевдосимметрия получается за счет псевдосимметричных суперпозиций двух или нескольких правильных систем точек (ПСТ) более тяжелых атомов.

Пусть атомная структура кристалла в целом инвариантна относительно пространственной группы G, а значительная ее часть — относительно не

которой надгруппы $T \supset G$.

Число смежных классов равно индексу подгруппы G в T. Представители смежных классов определяют операции, относительно которых инвариантен высокосимметричный фрагмент кристаллической структуры.

Группа Т может представлять собой как пространственную (федоровскую) группу, таки некоторую группу обобщенной симметрии. Для структур с федоровской псевдосимметрией группа Т является кристаллографической пространственной (федоровской) группой. Если множество представителей смежных классов содержит чистые трансляции, то псевдосимметрия обычно называется трансляционной. Различают различного рода поворотную псевдосимметрию, псевдоинверсию итд.

Повышение симметрии атомных фрагментов может происходить в основном за счет следующих возможностей:

— один или несколько более тяжелых атомов располагается по особым нехарактеристическим правильным системам точек (орбитам) в кристаллическом пространстве;

— суперпозиция нескольких правильных систем точек, занимаемых атомами имеет симметрию более высокую, чем породившая их группа;

— параметры элементарной ячейки имеют специальные для данной сингонии значения (псевдосимметрия решетки);

— имеются вариации заселенностей кристаллографических позиций атомами.

Необходимым условием повышения симметрии некоторой правильной системы объектов является наличие у них собственной симметрии. Любые правильные системы асимметричных геометрических тел имеют симметрию породившей их группы [6]. С другой стороны, среди пространственных групп есть такие (P2, Pmm2 и др.), любая правильная система точек которых имеет симметрию более высокую, чем породившая эту ПСТ группа. Впервые на это обстоятельство обратил внимание А.В. Шубников.

Представим операции симметрии пространственной группы в виде операторов

$$\{\varphi | \tau(\varphi)\}, \quad (1)$$

где φ – операция обобщенного поворота, τ (φ) – трансляционная компонента данной операции (14). Условием того, что любая правильная

система точек группы имеет более высокую симметрию, является наличие у всех матриц φ общих ненулевых собственных векторов, отвечающих собственному значению +1, а также отсутствие векторов τ (φ), меньших половины элементарных трансляций в трехмерном пространстве существуют 53 пространственные группы, любая ПСТ которых имеет симметрию более высокую, чем породившая ее группа.

Наличие групп, любая ПСТ которых описывается некоторой надгруппой Т позволяет сделать вывод, что число различных по симметрии (симметрично-неэквивалентных) ПСТ меньше, чем число взаимно неизоморфных пространственных групп в пространстве данной размерности. Так, в двумерном евклидовом пространстве существует 13 симметрично-неэквивалентных ПСТ, в трехмерном — 177, в четырехмерном — 3795 [5].

Вопрос о физических причинах возникновения псевдосимметрии остается открытым. Из общих соображений можно лишь связать возникновение псевдосимметрических особенностей, 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 параметров элементарной ячейки. При этом происходит дополнительное упорядочение части структуры [2].

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ ПСЕВДОСИММЕТРИЧНОСТИ

Методы количественной оценки псевдосимметричности можно условно разделить на две группы. В первой атомная структура представляется как множество точек-атомов, во второй кристалл описывается некоторыми функциями: электронной плотностью, потенциалом и тд.

В простейшем случае для точечных моделей атомной структуры мерой псевдосимметрии может быть отклонение отдельных точек-атомов от наиболее симметричных позиций. Этот метод атомного смещения характеризуется как геометрический подход основанный на представлении атомов точечными объектами, чье возможное смещение ограничено связями группа-подгруппа и согласовано правилами кратности позиции правильной системы точек.

Поиск псевдосимметрии структуры в этом подходе проводится прямым путем так что возможная надгруппа разлагается по смежным классам пространственной группы структуры, на каждый атом кристаллической структуры действует всеми нетривиальными операциями - представителями смежных классов в разложении [1]. В результате описанной процедуры возникает n - 1 гипотетических структурных единиц. Структуру считают псевдосимметричной относительно заданной надгруппы, если для каждого атома элементарной ячейки и каждого представителя смежных классов возможно найти соответствующий атом того же химического элемента в преобразованной структуре.

Для молекулярных кристаллов в качестве меры сверхсимметрии были предложены средние и максимальные расхождения в координатах атомов двух молекул, связанных сверхсимметрией.

Рассмотрим меру сходства кристаллических структур. В качестве такой меры используется величина

$$\left[1 + \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} w_i \, (r_i - f(\hat{r}_i))^2\right]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь r_i, и $\hat{r}_i$, - радиус-векторы пары сопоставляемых атомов, взятые из общего начала координат; *n* — число таких пар; w_i — весовой множитель, позволяющий изменять вклады разных сортов атомов, f - функция, характеризующая возможную заданную деформацию, например растяжение или сжатие сопоставляемой структуры. Введенные меры диссимметрии лежат в основе минералогического подхода к анализу морфологии реальных кристаллических тел.

Рассмотрим теперь методы оценки степени псевдосимметричности, основанные на представлении кристалла в качестве некоторой трансляционно инвариантной функции Количественно псевдосимметрию конкретного кристалла можно охарактеризовать величиной степени инварианта относительно заданных операций симметрии или относительно заданной надгруппы группы симметрии конкретной функции, которая рассматривается в данной модели кристалла.

Рассмотрим некоторую функцию, которая в данной модели описывает кристалл, например электронную плотность ρ(x), инвариантную относительно пространственной группы симметрии *G*. Пусть *t* – некоторая изометрическая операция, которая отсутствует в групповом множестве G, но

содержится в групповом множестве некоторой надгруппы $T \supset G$. Степенью

инвариантности(степенью псевдосимметричности) функции ρ(x), относительно операции *t* может быть некоторый непрерывный функционал, определенный на функциях рассматриваемого типа, инвариантный относительно операции подобия и достигающий экстремального значения по абсолютной величине для полностью инвариантных относительно *t* функций. Такими свойствами обладает, например, функционал [3]:

$$\eta_t[\rho(x)] = \frac{\int_v \rho(x)\rho(tx)dV}{\int_v \rho^2(x)dV}, \quad (3)$$

где x – вектор, и интегрирование ведется по объему элементарной ячейки кристалла *V*. Величина $\eta_t[\rho(x)] = 1$, если $\rho(x)$ полностью асимметрична относительно данного преобразования.

Расчет величины $\eta_t[\rho(x)]$ для трехмерно периодических функций удобно проводить в обратном пространстве. Представляя операцию

симметрии t ∈ T в операторном виде (1), раскладывая функцию $\rho(x)$ в ряд

Фурье и подставляя в выражение (3), получаем

$$\eta_t[\rho(x)] = \frac{\sum_H F(H)F(-\varphi H)exp[2\pi i(H\tau)]}{\sum_H |F(H)^2|}, \quad (4)$$

Здесь *F*(H) – структурная амплитуда, H – вектор обратной решетки. В частности, для степени центросимметричности получаем

$$\eta_l[\rho(x)] = \frac{\sum_H F^2(H)exp[2\pi i(H\tau)]}{\sum_H |F(H)^2|}, \quad (5)$$

Выражение для степени инвариантности относительно переноса, а имеет вид

$$\eta_a[\rho(x)] = \frac{\sum_H |F(H)^2|cos(2\pi(H\alpha))}{\sum_H |F(H)^2|}, \quad (6)$$

Нетрудно видеть, что степень инвариантности электронной плотности относительно переноса выражается через отношение патерсоновских пиков: на конце вектора переноса и начального пика.

Во многих задачах физики твердого тела наряду с распределением электронной плотности необходимо знать электрический потенциал. Записывая уравнение Пуассона

$$\Delta\phi(x) = -4\pi\rho(x)$$

И подставляя разложение функции электронной плотности в ряд Фурье, получаем степень инвариантности электрического потенциала относительно операции t

$$\eta_t[\rho(x)] = \frac{\sum_H \frac{F(H)F(-\varphi H)}{(h^2+k^2+l^2)^2} exp[2\pi i(H\tau)]}{\sum_H \frac{|F(H)^2|}{(h^2+k^2+l^2)^2}} . (7)$$

Из общих соотношений между электронной плотностью и электрическим потенциалом следует, что η_t [ϕ(x)] ≥ η_t [ρ(x)] для любых изометрических преобразований.

Таким образом, для одного и того же кристалла величина псевдосимметрии может отличаться для разных физических моделей и характеристик. В связи с этим пригодность той или иной оценки определяется конкретной физической или кристаллохимической задачей и моделью.

ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ

Будем называть структурный тип псевдосимметричным, если при некоторых соотношениях атомных номеров и значениях координат атомов, характерных для данного структурного типа, структура полностью

инвариантна относительно надгруппы T ⊃ G.

Каждому псевдосимметричному структурному типу в общем случае можно поставить в соответствие *M* надгрупп $T_1, T_2, \ldots, T_M$, относительно которых инвариантна часть электронной плотности всех кристаллических структур. Тогда каждую структуру можно охарактеризовать n числами $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ (n ≥ M) – степенями инвариантности структуры относительно соответствующих изометрических операций, и изобразить точкой на *n* – мерной диаграмме, по осям которой отложены числа $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ (на η – диаграмме). Сечения η – диаграммы позволяют упорядочить кристаллические структуры, относящиеся к данному псевдосимметричному структурному типу, по величинам $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ и провести сопоставление с физическими свойствами кристаллов [3].

Для структурных типов с атомами в беспараметрических частных положениях степень инвариантности относительно группы T определяется соотношением порядковых номеров атомов структуры. В структурных типах, атомы которых расположены по общим или частным ПСТ со степенями свободы, повышение симметрии наряду с соотношением атомных номеров

определяется также небольшими смещениями атомов каждой конкретной структуры из высокосимметричных (специальных) позиций.

В качестве примера рассмотрим структурный тип сфалерита.

Кристаллические структуры этого типа описываются пространственной группой (совокупностью всех возможных элементов симметрии кристаллической структуры) F43m и содержат два независимых атома в элементарной ячейке с атомными номерами Z_1 и Z_2 в беспараметрических частных положениях 4(a) и 4(b). Каждая из этих ПСТ инвариантна относительно центросимметричной группы Fd3m. Группа F43m содержится в F3m3 и Fd3m в качестве подгруппы индекса 2, следовательно, для характеристики псевдосимметричных кристаллов типа сфалерита достаточно рассчитать степень инвариантности относительно одной из операций, принадлежащих нетривиальному смежному классу разложения группы F3m3 и F43mb и группы Fd3m и F43m. В качестве таких операций можно взять, например, степень центросимметричности относительно точки (0, 0, 0) в первом случае, и относительно точки (1/8, 1/8, 1/8) во втором. При $Z_1 = 0$ степень центросимметричности относительно точки (1/8, 1/8, 1/8) равна 1, и структура переходит в структурный тип алмаза. Это иллюстрируется соответствующей η – диаграммой (Рисунок А.1), на которой показаны 18 кристаллических структур, относящихся к структурному типу сфалерита.

Из η – диаграммы видно, что наименее псевдосимметричными из приведенных кристаллов являются HgS и CuF. Большой степенью инвариантности относительно инверсии в точке (0, 0, 0) и, следовательно, симметрической близостью к структурному типу меди обладают кристаллы BeTe и BeSe. Четыре кристалла с близкими значениями степени инвариантности относительно инверсии в точке (1/8, 1/8, 1/8) симметрически близки к структурному типу алмаза. Это кристаллы CuBr, AlP, AgI и ZnSe. При этом, наряду с близким к единице значением степени центросимметричности относительно точки (1/8, 1/8, 1/8) эти кристаллы характеризуются степенью инвариантности относительно точки (0, 0, 0)

близкой к 0.50. Отсюда непосредственно следует, что структура алмаза как предельный случай структурного типа сфалерита также псевдосимметрична и характеризуется степенью инвариантности относительно инверсии в точке (0, 0, 0) равной 0.50[2].

УСЛОВИЯ ПРИ КОТОРЫХ КРИСТАЛЛ СЧИТАЕТСЯ ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫМ

Методологически важным представляется вопрос о том, какие кристаллические структуры можно считать псевдосимметричными. Этот вопрос не может решаться произвольным установлением некоторой граничной величины степени инвариантности или в рамках чисто геометрического подхода. Необходим внегеометрический критерий, который может быть сформулирован, например, с учетом влияния псевдосимметрических особенностей структуры на физические свойства. Поясним это на следующем примере.

В рентгеноструктурном анализе хорошо известно, что характерной особенностью дифракционной картины от атомных структур с сильной трансляционной псевдосимметрией является чередование в определенной последовательности сильных и слабых дифракционных максимумов.

Пусть в некотором направлении значительная часть электронной плотности инвариантна относительно переноса a = T/n, где T – трансляция решетки в данном направлении, n – целое. Тогда для соответствующего направления в обратном пространстве каждый kn-й дифракционный максимум будет интенсивнее, чем предыдущие kn – i (k – целое, i=1, . . ., 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.

Для того чтобы дифракционный спектр соответствовал вышеописанному, степень инвариантности электронной плотности $\eta_a[\rho(x)]$ относительно переноса a должна быть больше некоторого значения η_a^* .

Рассмотрим псевдосимметричный структурный тип, для которого характерна трансляционная псевдосимметрия относительно переноса. Все структуры, принадлежащие данному структурному типу, можно упорядоченно расположить на η – диаграмме. Тогда величина η_a^* разделит все множество структур этого структурного типа на два подмножества в соответствии с физическими проявлениями псевдосимметрии.

В качестве примера рассмотрим структурный тип арсенида никеля – пирротина, который описывается пространственной группой $P6_3/mmc$ [4]. Анионы образуют двухслойную гексагональную упаковку, в которой все октаэдрические пустоты заполнены катионами. Положения анионов описываются двукратной беспараметрической ПСТ 2(c), катионов – беспараметрической ПСТ 2(a).

Пространственная группа $P6_3/mmc$ принадлежит голоэдрическому классу 6/mmm, который не является подгруппой пространственной группы T, принадлежащей тому же голоэдрическому классу с укороченными трансляциями, т.е. для каждого структурного типа псевдосимметрия может быть только трансляционной. Действительно, правильная система точек 2(a) характеризуется дополнительной трансляцией c/2, и все структуры этого типа обладают трансляционной псевдосимметрией. (Рисунок А.2)

Расчеты, выполненные для структур, принадлежащих рассматриваемому структурному типу, показали, что структурный критерий дифракционной сверхрешетки $\eta^*_{c/2}$=0.44 [6]. Это означает, что все структуры, принадлежащие структурному типу арсенида никеля – пирротина, являются дифракционными сверхрешетками, если их степень инвариантности относительно дополнительной трансляции c/2 будет больше 0.44[6].

Из диаграммы видно, что большинство структур, относящихся к структурному типу арсенида никеля – пирротина, обладают сравнительно низким значением степени инвариантности относительно дополнительной трансляции c/2, т.е. не имеют ярко выраженных свойств псевдосимметричности. Напротив, у пяти структур: NiAs, CrS, AuSn, FeS и CoS - $\eta_{c/2}[\rho(\mathbf{x})] > \eta^*_{c/2}$, т.е. наиболее значительная часть электронной плотности инвариантна относительно переноса на c/2, что позволяет считать перечисленные кристаллы дифракционными сверхрешетками [3].

В таблице Б.1 приведены значения η^* некоторых структурных типов, для которых характерна трансляционная псевдосимметрия.

Пусть некоторый структурный тип описывается локально-центросимметричной пространственной группой. Для структурных типов с n независимыми атомами характерно наличие n несовпадающих центров инверсии, относительно которых инвариантны соответствующие ПСТ.

Таким образом, каждый структурный тип, описывающийся локально-центросимметричной пространственной группой, является псевдосимметричным. В предположении неперекрывающихся электронных плотностей отдельных атомов степень центросимметричности структуры относительно центра инверсии *i*-й ПСТ равна

$$\eta_l = \frac{\mu_i z_i^2}{\sum_{k=1}^{n} \mu_k z_k^2}, \quad (8)$$

где $z_i = \int_v \rho_i(x)dV$, $\rho_i(x)$ и μ_i – электронная плотность атомов и кратность *i*-й ПСТ.

ПСЕВДОСИММЕТРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В основе применения псевдосимметрии для описания физических свойств кристаллов лежит то обстоятельство, что, являясь следствием атомного строения конкретного кристалла или класса кристаллов, псевдосимметрические особенности проявляются как симметрические, что позволяет использовать аппарат теории групп. Заметим, однако, что геометрические характеристики атомных структур, в частности симметрия и псевдосимметрия, как правило, определяют лишь необходимые условия наличия тех или иных свойств данного кристалла. Поэтому успех геометрических методов в физике возможен лишь при их совместном использовании с физическими представлениями и методами [3].

Рассмотрим хорошо известную в физике задачу – движение электрона в одномерном периодическом потенциале, - которую обычно называют моделью Кроннига – Пенни. Зададим одномерную функцию электрического потенциала в виде двух прямоугольных барьеров высоты U_1 и U_2 и одинаковой ширины. Каждая такая пара повторяется с периодом T = 2t (Рисунок А.3). Нетрудно видеть, что такая система псевдосимметрична относительно трансляции t.

Известно, что при некоторых условиях энергетический спектр электрона в таком потенциале имеет вид чередующихся широких и узких энергетических зон. Найдем минимальную величину трансляционной

псевдосимметрии потенциала η_t^*, начиная с которой спектр электрона имеет такую особенность.

Степень инвариантности потенциала η_t [U(x)] относительно переноса t в данном случае может быть вычислена по формуле

$$\eta_t \text{ [U(x)] } \frac{U_1 U_2}{U_1^2+U_2^2}, \quad (9)$$

Расчеты показали, что характерное для дифракционных сверхрешеток чередование размеров энергетических зон наблюдается при значении η_t [U(x)], большем 0.40, т.е. $\eta_t^* = 0.40$[2].

На рис. 3б приведены графики зависимости η_t^* от расстояния между барьерами для различных значений ширины потенциальных барьеров. Такие графики могут служить номограммой, с помощью которой определяется величина η_t^* для одномерных дифракционных сверхрешеток в модели Кронига-Пенни, характеризующихся разными значениями a и b.

Рассмотрим влияние псевдосимметрических особенностей атомной структуры кристаллов пироэлектриков на величины их пироэлектрических коэффициентов [7]. Как известно, пироэлектриком называется кристалл, обладающий отличным от нуля вектором спонтанной поляризации P, который изменяется с температурой [3]. В линейном приближении изменение компонент вектора поляризации ΔP_i можно записать в виде

$$\Delta P_i = \gamma_i \Delta T, \quad (10)$$

где $\gamma_i = \frac{dP_i}{dT}$ – компоненты вектора пирокоэффициентов.

Пусть кристалл-пироэлектрик с пространственной группой G, принадлежащей одному из классов C_n или C_{nv}, содержит в элементарной ячейке k симметрично связанных молекул. Предположим, что собственная симметрия молекул описывается точечными группами R, изоморфными C_n или C_{nv}. В этом случае вектор дипольного момента элементарной ячейки параллелен полярной оси (оси симметрии) кристалла и равен по модулю

$$d = k\mu\cos\theta, \quad (11)$$

где θ – угол между полярной осью кристалла и осью симметрии молекул, μ - модуль вектора дипольного момента молекулы, который параллелен ее оси симметрии. Единственная ненулевая компонента γ_3 вектора пирокоэффициентов может быть записана в виде

$$\gamma_3 = (1/V)\, k\cos\theta(\partial\mu/\partial T)_{V,\theta} -$$
$$- (1/V)\, k\mu\sin\theta(\partial\theta/\partial T)_{V,\mu} -$$
$$- (1/V^2)\, k\mu\cos\theta(\partial V/\partial T)_{\mu,\theta} -$$
(12)

Пренебрегая изменением модуля дипольного момента молекул температурой, получаем

$$\gamma_3 = (1/V)\, k\mu\sin\theta(\partial\theta/\partial T)_{V,\mu} + P\alpha^{\mu,\theta}, \quad (13)$$

где $\alpha^{\mu,\theta}$ – коэффициент тепловой деформации при постоянных μ и θ. Если θ = 0, то в пироэффект дает вклад лишь изменение дипольного момента элементарной ячейки за счет тепловой деформации кристалла (изменение объема элементарной ячейки), при θ = 90° вклад «истинной» части пироэффекта максимален.

Значение $|\gamma_3|$ максимально в том случае, если оба слагаемых в (13) имеют одинаковые знаки. В этом случае максимальное значение $|\gamma_3|$ достигается при θ = 90°. Это соответствует перпендикулярности оси симметрии молекул и оси симметрии кристалла. Физически это означает, что изменение проекции на ось z вектора поляризации при малом изменении его ориентации максимально, если вектор перпендикулярен оси z, и минимально, если параллелен.

Построим одномерную проекцию электронной плотности на полярную ось кристалла (ось z):

$$\rho_1(z) = \iint_0^1 \rho(x,y,z)dxdy. \quad (14)$$

Инвариантность каждой молекулы кристалла относительно оси симметрии перпендикулярной полярной оси кристалла означает, что функция $\rho_1(z)$ инвариантна относительно одномерной пространственной

группы G^1. При этом оси симметрии групп R собственной симметрии молекул при проецировании на ось z будут отображаться в центры инверсии группы G^1. Таким образом, максимальное значение пирокоэффициента для описываемых кристаллов наиболее вероятно в том случае, если значительная часть одномерной проекции электронной плотности кристалла центросимметрична. На рисунке А.4 приведена диаграмма распределения кристаллов с известными значениями пирокоэффициентов по величине центросимметричности их функции $\rho_1(z)$. Из диаграммы видно, что наибольшее число экспериментально исследованных пироэлектриков характеризуется сильной псевдосимметрией функций $\rho_1(z)$.

На основе вышеизложенного можно предложить способ прогнозирования кристаллов, проявляющих пироэлектрические свойства. Такие кристаллы, помимо принадлежности к одной из полярных групп, должны иметь высокую псевдосимметрию функции $\rho_1(z)$ относительно инверсии. Анализ кристаллических структур с точечной симметрией C_n или C_{nv}, приведенных в Кембриджском банке данных 2004 года, показал распределение кристаллов по псевдосимметричности функции $\rho_1(z)$, приведенное на рисунке А.5. Доля кристаллов, для которых η_1 [ρ_1 (z)] > 0.8, составляет приблизительно 0.07.

Понятие псевдосимметрии и количественные оценки степени инвариантности атомных структур успешно применяются при описании фазовых переходов второго рода в кристаллах. Основу феноменологической теории фазовых переходов второго рода составляет утверждение о том, что низкосимметричная фаза может быть представлена как искаженная симметричная фаза [4].

Искажения высокосимметричной фазы характеризуются скалярной, векторной или тензорной величиной, которая непрерывно изменяется в процессе фазового перехода. Эта величина, называемая параметром порядка, характеризует также изменение симметрии в процессе фазового перехода. Как правило, параметр порядка определяется смещением и (или) химическим

упорядочением относительно небольшого числа атомов в элементарной ячейке кристалла. Это означает, что большая часть атомов (электронной плотности) имеет симметрию высокосимметричной фазы даже тогда, когда вся структура в целом инвариантна относительно группы симметрии низкосимметричной фазы. Таким образом, псевдосимметрия с необходимостью присутствует в низкосимметричной фазе.

Анализ псевдосимметрии структур в низкосимметричной фазе можно проводить, используя величину степени симметричности электронной плотности. При этом количественно определяется величина параметра порядка вне зависимости от того, скалярной, векторной или тензорной величиной он описывается.

В качестве примера рассмотрим кристаллы структурного типа $KTiOPO_4$ (KTP), являющиеся эффективными нелинейными оптическими материалами. Всем структурам типа KTP свойственен сегноэлектрический фазовый переход второго рода из полярной пр. гр. $Pna2_1$ в пр. гр. Pnan.

Группа Pnan содержит $Pna2_1$ в качестве подгруппы индекса 2, и для характеристики величины псевдосимметричности структуры в сегнотофазе достаточно рассчитать степень инвариантности электронной плотности относительно скользящей плоскости n, перпендикулярной оси z.

На рисунке А.6 приведена диаграмма, показывающая связь степени симметричности кристаллических структур KTP с температурой фазового перехода [5]. Полученная диаграмма указывает на монотонную зависимость энергии, затрачиваемой на искажение кристаллической структуры, и параметра, описывающего данное искажение. Иными словами, чем менее искажена несимметричная фаза по отношению к симметричной, тем меньшая энергия должна быть затрачена на смещение атомов в ходе фазового перехода.

ПСЕВДОСИММЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Симметрия проявляется не только в мире кристаллов, но является общим свойством самых разнообразных природных объектов [6]. Поэтому псевдосимметрические особенности могут наблюдаться во многих физических, биологических и др. системах. Следовательно, описанные выше подходы к описанию и применению псевдосимметрии в кристаллах имеют общенаучное значение и могут использоваться в самых разных областях человеческого знания. В качестве примера приведем результаты использования понятия псевдосимметрии и ее количественных оценок для экологического мониторинга окружающей среды.

Симметрия, точная или приближенная, является важнейшим свойством подавляющего числа живых организмов [6]. Однако условия функционирования допускают морфофункциональные изменения структур в пределах нормы реакции. К такому типу изменений можно отнести так называемую флуктуирующую асимметрию (ФА), под которой в биологии понимают незначительные и случайные отклонения от строгой билатеральной симметрии (симметрии относительно плоскости отражения) биообъектов. Таким образом, флуктуирующая асимметрия организмов по билатеральным признакам может рассматриваться как случайное макроскопическое событие, которое заключается в независимом проявлении в разной степени выраженных признаков либо на левой, либо на правой, либо на обеих сторонах организма. Предполагается, что асимметрия наряду с

симметрией – имманентная характеристика биообъекта, неизбежно проявляющаяся в онтогенезе.

Величину флуктуирующей асимметрии предлагается использовать в качестве меры при оценке стабильности развития организма. При этом можно полагать, что уровень морфогенетических отклонений от нормы (т.е. величина флуктуирующей асимметрии) минимальная лишь при определенных (оптимальных) условиях среды и возрастает при стрессовых воздействиях.

В наше время разработан количественный метод оценки величины флуктуирующей асимметрии на основе оценки степени инвариантности биологических объектов относительно отражения в плоскости. При этом биологический объект представляется в виде некоторой функции f(x), вид которой зависит от характера решаемой задачи. В простейшем случае, при оценке степени симметричности лишь внешней формы объекта, эта функция может быть равна 1, если точка принадлежит исследуемому объекту, и нулю, если нет. Степень инвариантности функции относительно отражения $\eta_m[f(x)]$ может быть рассчитана по одному из описанных выше алгоритмов. Величина флуктуирующей асимметрии определяется как 1 - $\eta_m[f(x)]$.

Проводя измерения на достаточном большом числе однотипных объектов с использованием статистической обработки результатов, можно делать сравнительные заключения о состоянии окружающей среды, оцениваемом по пятибалльной системе [4].

В качестве примера приведем результаты исследования качества воздуха в Нижнем Новгороде в период с 1997 по 2002 гг. по изменению величины флуктуирующей асимметрии листовой пластинки березы как биоиндикатора (Таблица Б.2) [5].

Из таблицы видно, что только в 1999 г., в отличие от 1997, 1998 и 2000-2002 гг., изменение качества воздушной среды, обусловленное загрязнением выбросами промышленных предприятий и автотранспортом, в городе характеризовалось 2-м баллом («начальное (незначительное) отклонение от

нормы» [4]). Возможно, что этот факт обусловлен спадом производства вследствие экономического кризиса 1998 г. В последующие годы качество среды в Нижнем Новгороде ухудшалось и характеризовалось 5-м баллом («критическое состояние» [4]). Сравнение экологической ситуации за период с 1999 по 2002 гг. свидетельствует об устойчивости тенденции ухудшения качества среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая рассмотрение проявлений федоровской псевдосимметрии и влияния псевдосимметрических особенностей кристаллов на их физические свойства, отметим следующее. Псевдосимметрия является геометрической особенностью атомной структуры кристалла. Многообразие ее проявлений определяется многообразием подходов к описанию кристалла. В связи с этим в каждом конкретном случае необходимо точно определить симметрические признаки и модельные представления (атомы – точки, функции и др.), которые лежат в основе описания кристалла и которые могут оказывать влияние на рассматриваемые свойства. Этим определяется рассматриваемый тип псевдосимметрии и конкретные способы ее количественной оценки. Как и другие геометрические особенности физических систем, псевдосимметрия не может полностью определять физические свойства кристаллов. Поэтому применения описанных подходов могут быть успешными для однотипных атомных структур при условии привлечения дополнительной информации.

Можно ожидать, что идеи псевдосимметрии могут быть достаточно эффективно использованы в тех областях науки, где применяются понятия и методы симметрии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Пер. с англ.- Мир, 1988. - 608 с.

2. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин // Т.2 / Пер. с англ.; Под ред. М. И. Каганова – изд. « Мир» Москва, 1979. - 422 с

3. Шишкин Г.Г. Приборы квантовой электроники.: Учеб. пос. для вузов. – М.: Сайнс-Пресс, 2004 г. – 80 с.

4. Шалимова К.В. Физика полупроводников: Учебник для вузов. – 4-е изд., стер. – С.-П.: Лань, 2009. – 400 с.

5. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: «Высш. школа», 1977. – 288 с.

6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела./ Пер. с англ.; Под ред. А. А. Гусева. – М.: Наука, 1978.

7. Маделунг О. Физика твердого тела: локализация состояния. – М.: Наука, 1985. – 184 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ А

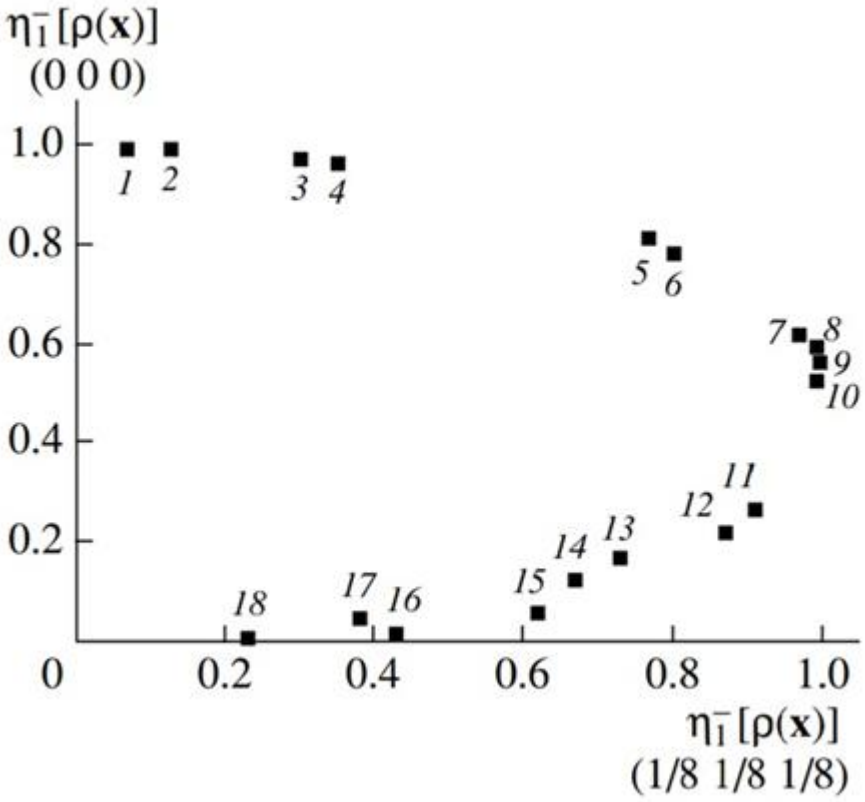

Рисунок А.1 – Диаграмма структурного типа сфалерита [1]

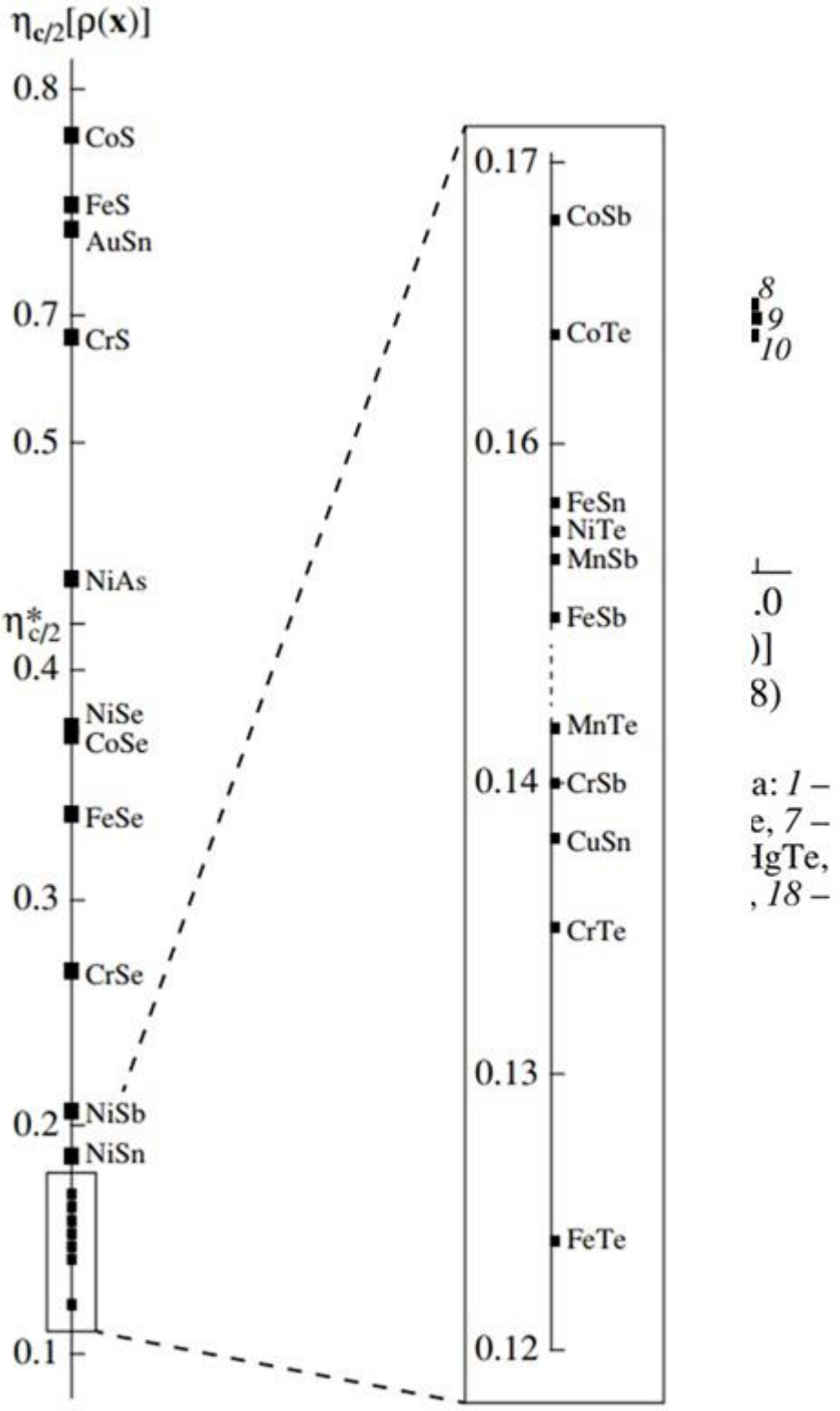

Рисунок А.2 – Диаграмма структурного типа арсенида никеля – пирротина [2]

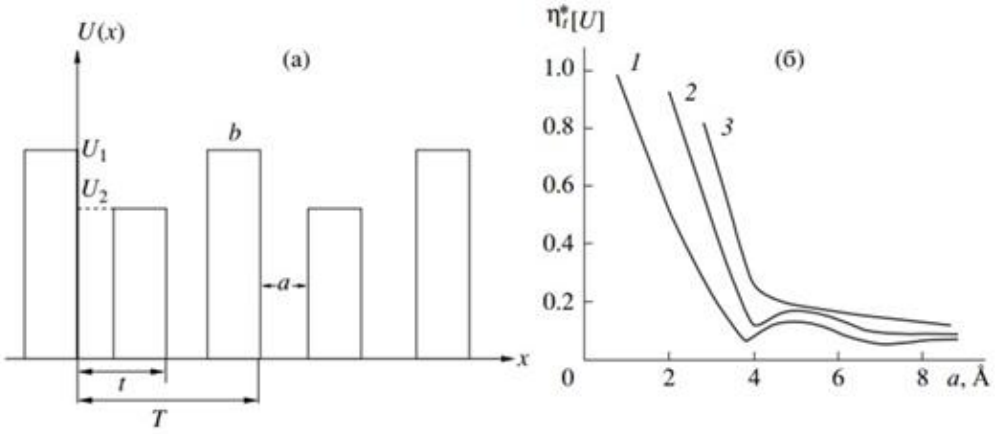

Рисунок А.3 – Одномерный потенциал с трансляционной псевдосимметрией [3]

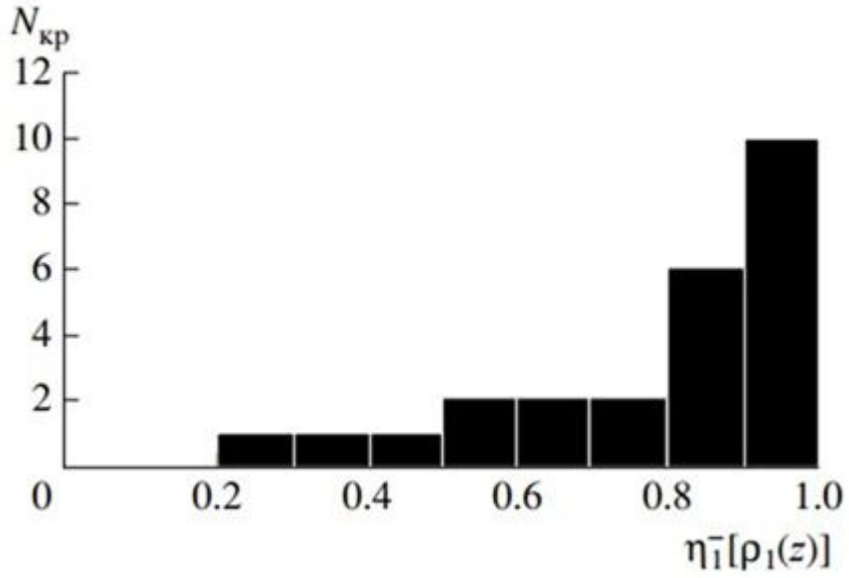

Рисунок А.4 – Распределения числа кристаллов [4]

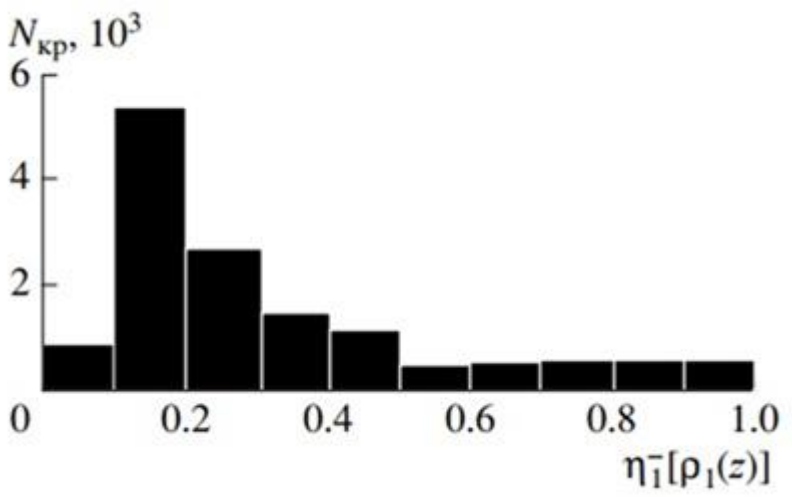

Рисунок А.5 – Распределение кристаллов с группами симметрии [5]

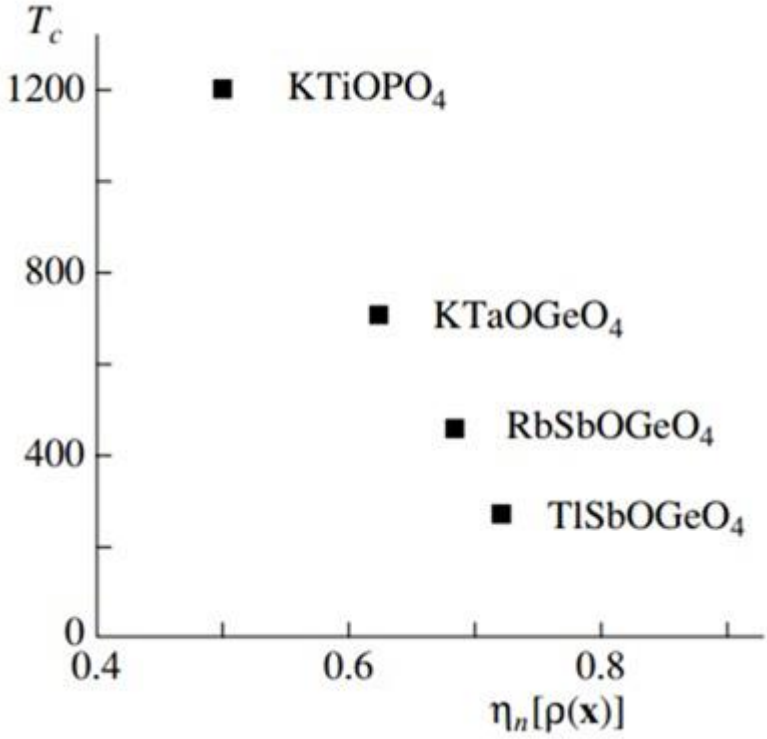

Рисунок А.6 – Зависимость температуры фазового перехода [6]

ПРИЛОЖЕНИЯ Б

Структурный тип	η*	Псевдотрансляции
NaCl	0.43(1)	**a**/2
NiAs	0.44(6)	**c**/2
CsCl	0.46(22)	(**a** + **b** + **c**)/2
Халькопирит $A^1B^3C_2^6$	0.37(4)	**c**/2
Халькопирит $A^2B^4C_2^5$	0.41(10)	**c**/2
Перовскит	0.38(17)	(**a** + **b** + **c**)/2
Пирит	0.59(8)	(**a** + **b**)/2
Марказит	0.51(23)	(**a** + **b** + **c**)/2
Шпинель	0.41(6)	**a**/2

Таблица Б.1 – Значения для некоторых структурных типов с трансляционной псевдосимметрией [1]

Год	1997	1998	1999	2000	2001	2002
n	327	800	1050	1049	1051	1288
ФА	0.048(1)	0.046(1)	0.039(1)	0.054(1)	0.068(1)	0.064(1)
Балл	4	3	2	5	5	5

Таблица Б.2 – Результаты оценки качества воздушной среды в Нижнем Новгороде [2]