Письма в ЖЭТФ, том 31, вып.11, стр. 651 – 654 5 июня 1980 г.

О ВОЗМОЖНОСТИ НАБЛЮДЕНИЯ В ОГРАНИЧЕННОМ КРИСТАЛЛЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ЗАПРЕЩЕННЫХ ТОЧЕЧНОЙ ГРУППОЙ СИММЕТРИИ

А.П.Леванюк, В.В.Гладкий

Учитывается различие группы симметрии ограниченного кристалла и его точечной группы. Этими различиями объясняется наблюдение запрещенных точечной группой компонент квадрупольного момента, особенно больших в кристаллах с несоразмерной сверхструктурой. Обсуждается возможность наблюдения других макроскопических свойств, запрещенных точечной группой.

В работе [1] наблюдалось появление дополнительных компонент тензора макроскопического квадрупольного момента при переходе кристалла в несоразмерную фазу. При этом, однако, авторы не отметили то обстоятельство, что точечная группа несоразмерной фазы, совпадающая с группой высокотемпературной фазы, запрещает эти компоненты. Таким образом, наблюдение, сделанное в [1], не согласуется с известным положением макроскопической кристаллофизики, согласно которому симметрия тензорных свойств кристалла определяется его точечной группой [2, 3].

Мы хотим обратить внимание на то, что это наблюдение естественно объясняется различием групп симметрии ограниченного и неограниченного кристаллов. Казалось бы нарушение симметрии, обусловленное конечностью образца, приводит лишь к слабым поверхностным эффектам, исчезающе малым для макроскопических образцов. Однако, как будет показано ниже, для квадрупольного момента эти нарушения являются решающими, для дипольного момента – достаточно заметными, а для других свойств приводят к весьма малым поправкам, обнаружение которых представляет значительные трудности.

Квадрупольный момент кристалла описывается симметричным тензором второго ранга q_{ij} с равным нулю следом. Любую компоненту q_{ij} однородного образца кристалла можно рассчитать двумя способами: суммируя по всем элементарным ячейкам, либо рассматривая q_{ij} образца как результат наличия у него спонтаннополяризованных граней. Поэтому при отыскании отличных от нуля компонент q_{ij} необходимо рассматривать не точечную группу кристалла, а группу симметрии граней образца.

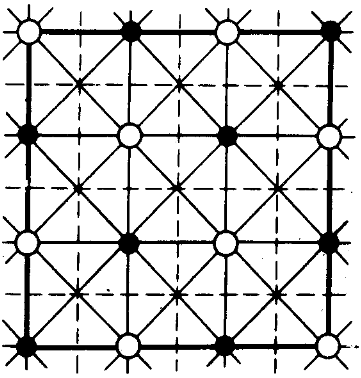

Рис.1. Образец двумерного кристалла типа A^+B^-. Точечная группа кристалла – $4mm$. Группа симметрии образца – mm

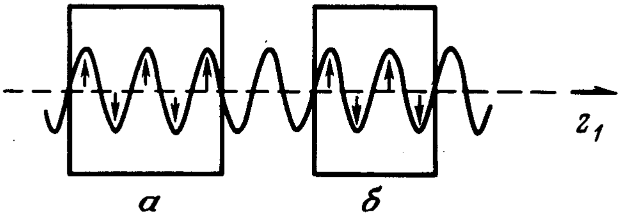

Рис.2. Образцы кристалла с несоразмерной сверхструктурой: *а* – нечетное число, *б* – четное число полуволн поляризации в образце. Точечная группа кристалла включает ось второго порядка и плоскость симметрии, проекция которой обозначена штриховой линией. Группа симметрии образцов не имеет этих элементов

Очевидно, что в этом случае в число элементов симметрии грани, а, следовательно, и образца, не входят такие элементы пространственной группы кристалла, как винтовые оси и плоскости скользящего отражения, перпендикулярные грани, так как они не совмещают грань саму с собой. Кроме того, из-за ограниченности грани не войдут также перпендикулярные к ней поворотные оси и плоскости зеркального отражения, проходящие через ряд одинаковых атомов грани, так как наличие таких элементов существенно нарушило бы условие ее электронейтральности.

Рассмотрим примеры, иллюстрирующие понижение симметрии из-за ограниченности кристалла. Первый пример – электрически нейтральный образец квадратного двумерного кристалла типа A^+B^- (рис.1). "Грани" этого образца обладают дипольным моментом, и образец теряет, в силу указанных выше причин, ось четвертого порядка и плоскости, перпендикулярные "граням". В результате, образец имеет запрещенный квадрупольный момент. Второй пример – кристалл с несоразмерной сверхструктурой (рис.2). Его можно рассматривать как кристалл с очень большими элементарными ячейками, включающими целое число "замороженных волн" поляризации. На длине образца может укладываться произвольное, в общем случае – нецелое число "волн". Очевидно, что винтовая ось и плоскость скользящего отражения неограниченного кристалла не являются элементами симметрии перпендикулярных к ним граней. В результате, в образце могут появиться как дипольный (*а*), так и квадрупольный момент (*б*), запрещенные симметрией неограниченного кристалла.

Подчеркнем, что, хотя мы имели в виду в основном квадрупольный момент, речь идет, строго говоря, о том, что в ограниченном кристалле симметрия всех свойств ниже, чем в бесконечной среде. Действительно, в не закороченном образце квадрупольный момент с плотностью q должен создавать неоднородное по образцу электрическое поле E с градиентом $\nabla E \sim q/L^2$ (L – размер образца) [2], которое, в свою очередь, может вызвать [4] спонтанные однородную составляющую деформации $u = D\nabla E$ и двупреломление $\Delta n \sim u$.

Приведем оценки возможных величин таких эффектов. Пусть в приповерхностном слое толщиной d есть дипольный момент P порядка атомной величины. Тогда средняя по образцу поляризация $P_0 \sim (e/a)(d/a)(1/L)$, а $q \sim (e/a)(d/a)$, где a – параметр элементарной ячейки, e – заряд электрона. Оценку коэффициента D можно получить, если положить $E \sim e/a^2$, $\nabla E \sim e/a^3$, $u \sim 1$, тогда $D \sim a^3/e$. Для u и Δn имеем теперь $u \sim \Delta n \sim D\nabla E \sim (a/L)^2(d/a)$.

Из этих оценок видно, что от размера образца L не зависит только квадрупольный момент q, причем запрещенная компонента q того же порядка величины, что и разрешенная точечной группой, т.е. в этом смысле q является объемным эффектом, в то время как запрещенные компоненты P_0, u и Δn – чисто поверхностными эффектами.

Толщина слоя d входит во все формулы. Поэтому величина всех эффектов в кристаллах с несоразмерной сверхструктурой, имеющей период $l >> a$ $(d \sim l)$, существенно больше, чем в обычных кристаллах, где $d \sim a$.

Для обычных кристаллов имеем: $q \sim 10^{-2}$ ед. CGSE, разность потенциалов между двумя точками на грани образца [2] $V \sim 3\pi q \sim 30$ В и средняя по образцу поляризация $P_0 \sim ed/a^2L \sim 10^{-6}$ мкКул/см^2 (для $L \sim 1$ см). Для кристаллов с несоразмерной сверхструктурой ($d \sim l \sim 10^2 a$): $q \sim 1$ ед. CGSE, $V \sim 3 \cdot 10^3$ В, $P_0 \sim 10^{-4}$ мкКул/см^2. Обнаруженная в [1] разность потенциалов V для несоразмерной фазы кристаллов фторбериллата аммония имеет как раз такой же порядок величин.

В то же время величины u и Δn чрезвычайно малы. Даже для предельно "выгодных" условий эксперимента, когда, например, кристалл обладает несоразмерной сверхструктурой с периодом $l \sim 10^2 a$ и $P \sim 10^{-3}(e/a^2)$, а размеры образца предельно малы ($L \sim l \sim d$), удлинение составляет $\Delta L \sim uL \sim 5 \cdot 10^{-3}$ Å, а двупреломление, или регистрируемая в эксперименте разность фаз $\Delta\phi = (2\pi/\lambda)\Delta n L \sim 3 \cdot 10^{-5}$ (для $\lambda = 10^3$ Å).

Из приведенных оценок следует, что обнаружение таких величин, как u и Δn, находится, по-видимому, на пределе возможностей современных экспериментальных методов. В то же время наблюдение запрещенных компонент q и P_0 вполне осуществимо как в кристаллах с несоразмерной сверхструктурой, так и в обычных кристаллах.

Заметим, что возможность появления дипольного момента в кристаллах с неполярной точечной группой типа $NaCl$ обсуждалась еще в 1921 г. Лармором [5]. Такая возможность может появиться, если "вырезать" кристалл так, чтобы его грани были заряженными (состояли из ионов одного знака). Выше рассматривался другой случай, когда грани образца – не заряжены.

В заключение отметим, что измерение температурных зависимостей запрещенных точечной группой кристалла компонент квадрупольного и дипольного моментов дает удобный метод исследования изменения структуры кристалла при фазовых переходах. Метод особенно эффективен в случае образования несоразмерных сверхструктур.

Авторы благодарны Д.Г.Санникову за полезные дискуссии.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 апреля 1980 г.

Литература

[1] В.В.Гладкий. С.Н.Каллаев, В.А.Кириков, Л.А.Шувалов, А.Н.Израиленко. Письма в ЖЭТФ, **29**, 489, 1979.

[2] W.Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig – Berlin, B.G.Teubner. 1928.

[3] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. М., изд. Наука, 1964.

[4] И.А.Рокос, Л.А.Рокосова, В.А.Кириков, В.В.Гладкий. Письма в ЖЭТФ, **30**, 36, 1979.

[5] J.Larmor. Proc. Roy. Soc., **99**, 1, 1921.