

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ. ОБОБЩЕННЫЙ
ЗАКОН ГРОТА-ФЕДОРОВА

Таланов В.М.

Южно-Российский государственный технический университет,
Новочеркасск, Россия

PRINCIPLES OF ORDERED PHASES FORMING. GENERALIZED GROT-FEDOROV LAW

Talanov V.M.

South Russia State Technical University,
Novocherkassk, Russia

В данной работе установлена закономерность образования упорядоченных фаз кристаллов — простому химическому составу вещества соответствует более высокая симметрия его кристаллов, а чем сложнее состав, тем его симметрия ниже. Эта закономерность носит статистический характер, поскольку имеются и исключения, но в целом она отражает общую тенденцию усложнения состава кристалла при понижении его симметрии. Закономерность проиллюстрирована на примере результатов теоретико-группового расчета упорядочения атомов в 8(a) позиции структуры шпинели (табл. 1 и 2) и проверена на большом числе подобных расчетов. Ранее подобная закономерность отмечалась только для минералов и известна как закон Федорова-Грота. Нами показано, что эта закономерность носит общий характер.

Низкосимметричные фазы и расслоение ПСТ 8(a) группы Fd3m, индуцированные НП 9-1(4)

Таблица 1.

\vec{C}	G_D	Расслоение ПСТ	Состав упорядоченной фазы
0 0 0 0	Fd3m (O_h^7)	1(16): $\bar{4}3m$ (T_d)	A
C C C C	$F\bar{4}3m$ (T_d^2)	2(1): $\bar{4}3m$ (T_d) + 1(6): mm2 (C_{2v}) + 2(4): $3m$ (C_{3v})	ABC ₆ D ₄ E ₄
0 C C C	$R\bar{3}m$ (D_{3d}^5)	2(2): $3m$ (C_{3v}) + 2(6): m (C_s)	ABC ₃ D ₃
0 C C 0	Cmcm (D_{2h}^{17})	2(4): mm2 (C_{2v}) + 1(8): m (C_s)	ABC ₂
C 0 0 0	$R\bar{3}m$ (D_{3d}^5)	2(8): $3m$ (C_{3v})	AB
C ₁ C ₂ C ₂ C ₁	Imm2 (C_{2v}^{20})	4(1): mm2 (C_{2v}) + 4(2): m (C_s) + 1(4)1(C_1)	ABCDE ₂ F ₂ G ₂ H ₂ K ₄
C ₁ C ₂ C ₂ C ₂	R3m (C_{3v}^5)	4(1): $3m$ (C_{3v}) + 4(3): m (C_s)	ABCDE ₃ F ₃ G ₃ H ₃
C ₁ C ₂ C ₂ 0	C2/m (C_{2h}^3)	4(2): m (C_s) + 2(4): 1(C_1)	ABCDE ₂ F ₂
C ₁ 0 0 C ₂	P2 ₁ /m (C_{2h}^2)	4(4): m (C_s)	ABCD
C ₁ C ₂ C ₃ 0	$P\bar{1}$ (C_1^1)	8(2): 1(C_1)	ABCDEFGH
C ₁ C ₂ C ₂ C ₃	Cm (C_s^3)	8(1): m (C_s) + 4(2): 1(C_1)	ABCDEFGHK ₂ L ₂ M ₂ N ₂
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	P1 (C_1^1)	16(1): 1(C_1)	ABCDEFGHKL MNOPQR

Образование новых химических соединений происходит в результате упорядочения атомов по правильным системам точек (ПСТ) некоторой исходной высокосимметричной фазы (G_0 – фазы) в результате фазовых переходов второго рода, а также так называемых превращений первого рода “близкого” ко второму роду (квазинепрерывные превращения). Главной симметричной особенностью фазовых превращений второго рода является то, что пространственная группа низкосимметричной

или диссимметричной фазы (G_D -фазы) является подгруппой группы симметрии высокосимметричной фазы. В рамках теоретико-группового метода нами ранее найдены G_D -фазы, индуцированные всеми 22-мя неприводимыми представлениями (НП) группы $Fd3m$, соответствующими точкам выделенной симметрии Γ , X , L , W в зоне Бриллюэна [1-3]. Номер НП обозначен двумя числами: первое число указывает на волновой вектор \mathbf{k} (в соответствии со справочником О.В. Ковалева [4]), а второе число через дефис — на порядковый номер представления в пределах этого вектора. НП 8-1, 8-2, 10-1, 10-2 не удовлетворяют критерию Лифшица для переходов в соразмерную с исходной структуру. Критерию фазовых переходов второго рода не удовлетворяют НП 11-5, 11-7, 10-1 и 10-3, но они описывают широко распространенные в семействе шпинелей квазинепрерывные превращения.

Низкосимметричные фазы и расслоение ПСТ 8(a) группы $Fd3m$, индуцированные НП 10-1

Таблица 2.

\bar{C}	G_D	Расслоение ПСТ	Состав упорядоченной фазы
000000	$Fd3m (O_h^7)$	1(16): $\bar{4}3m (T_d)$	A
C0C0C0	$P\bar{4}3m (T_d^1)$	1(8): $3m(C_{3v}) + 1(2): \bar{4}3m (T_d)+1(6): \bar{4}2m (D_{2d})$	A_4BC_3
CCCCC	$R\bar{3}m (D_{3d}^5)$	1(4): $3m(C_{3v})+1(12):m(C_s)$	AB_3
C00000	$P\bar{4}m2 (D_{2d}^5)$	1(8): $mm2 (C_{2v}) + 2(4): \bar{4}2m (D_{2d})$	A_2BC
00C00C	$P4_{1,3}22 (D_4^{3,7})$	2(8): $2(C_2)$	AB
CC0000	$Pmma (D_{2h}^5)$	2(8): $mm2 (C_{2v})$	AB
$C_1C_2C_1C_2C_1C_2$	$R3m (C_{3v}^5)$	2(2): $3m(C_{3v}) + 2(6):m (C_s)$	ABC_3D_3
C_100C_200	$P222_1 (D_2^2)$	4(4): $2(C_2)$	ABCD
C_1C_20000	$Pmm2 (C_{2v}^1)$	4(4): $mm2 (C_{2v})$	ABCD
$C_10C_20C_20$	$P\bar{4}2m (D_{2d}^1)$	1(8): $m (C_s)+2(2): \bar{4}2m (D_{2d}) + 1(4):222(D_2)$	A_4BCD_2
$C_1C_1C_1C_1C_2C_2$	$C2/m (C_{2h}^3)$	2(4): $m(C_s)+1(8):1(C_1)$	ABC_2
$C_10C_20C_30$	$P222 (D_2^1)$	4(2): $222(D_2) + 1(8):1(C_1)$	$ABCDE_4$
$C_1C_2C_30C_30$	$Cmm2 (C_{2v}^{11})$	2(4): $m (C_s) + 2(2): mm2 (C_{2v}) + 1(4):2(C_2)$	$A_2B_2CDE_2$
$C_1C_1C_2C_2C_3C_3$	$P\bar{1} (C_1^1)$	4(4): $1(C_1)$	ABCD
$C_1C_2C_2C_1C_3C_3$	$C2 (C_2^3)$	4(4): $1(C_1)$	ABCD
$C_1C_2C_1C_2C_3C_4$	$Cm (C_s^3)$	4(2): $m (C_s) + 2(4):1(C_1)$	$ABCDE_2F_2$
$C_1C_2C_30C_40$	$P2 (C_2^1)$	4(2): $2(C_2) + 2(4):1(C_1)$	$ABCDE_2F_2$
$C_1C_2C_3C_4C_5C_6$	$P1 (C_1^1)$	8(2): $1(C_1)$	ABCDEFGH

Структура G_D -фазы определяется механизмом фазового перехода — всеми возможными смещениями и упорядочениями атомов в исходной G_0 -фазе. Для ее расчета требуется знание структурного типа G_0 -фазы кристалла, а также типа перехода (смещения, упорядочения и др.). При этом необходимо проанализировать вхождение критического НП в перестановочное (для переходов типа упорядочения) представление кристалла, а также построить базисные функции критического НП. В перестановочное представление Γ_n кристаллов со структурой шпинели на позиции 8 (а) входят следующие НП: $\Gamma_n = 11-1 + 11-4 + 10-1 + 9-1 + 9-4$. В таблицах 1 и 2 приведены результаты расчета расслоения ПСТ и возможные типы химических составов упорядоченных фаз.

Сопоставляя второй и четвертый столбцы таблиц 1 и 2 приходим к заключению, что в основном более сложному составу кристалла соответствует более низкая симметрия.

Литература

1. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой O_h^7 . 1/ Ред. журн. Изв. вузов. Физика. - Томск, 1981. - 26с. - Деп. в ВИНТИ 23.11.81, N 638-82.
2. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М., Ульянова С.Н. Возможные фазовые переходы и атомные смещения в кристаллах с пространственной группой O_h^7 . 2. Анализ механического и перестановочного представлений / Ред. журн. Изв. вузов. Физика. - Томск, 1983. - 61с. - Деп. в ВИНТИ 30.11.83, N 6379-83.
3. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Теоретико-групповой анализ полного конденсата, возникающего при структурных фазовых переходах // Физика металлов и металловедение. - 1986. - Т. 62, вып. 5. - С. 847-856.
4. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. - Киев: Издательство АН УССР, 1961. - 155с.