

КРИСТАЛЛОФИЗИКА

УДК 536.75:548.5

СИММЕТРИЙНО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 2-го РОДА

Ю. М. Смирнов

Тверской государственной университет,
кафедра прикладной физики

Проведен анализ частотности кристаллографических групп для более 2700 природных минералов и более 600 органических и металлоорганических соединений. Выделены наиболее стабильные группы веществ, а также группы потенциальных ферроэлектриков и ферромагнетиков.

Симметрично-термодинамический анализ ФП 2-го рода. Наиболее развитая из теорий фазовых переходов 2-го рода – термодинамическая – не решает ряда вопросов. Например, в работе [1] на основе анализа простой модели – сегнетоэлектрика кубической сингонии, указывается, что возможны три варианта определения фаз с низкой симметрией. Из этого следует, что возможно существование двух или трех таких фаз. В то же время симметрично-групповой подход указывает, что число таких фаз может быть более высоким [2]. Теории, основанные на анализе приводимости и неприводимости групп симметрии кристаллов, позволяют достаточно точно вычислить и описать возможные неприводимые представления, но это не значит, что одновременно определяются возможные фазы с низшей симметрией и особенно – наиболее интересные фазы, относящиеся к ферроикам (например, [3; 4] и др.). Обычно для анализа рекомендуются решения следующих видов: 1) известна низкосимметричная группа кристалла и группа – выше температуры ФП; необходимо определить прагруппу; 2) известна структура кристалла и группа симметрии высокосимметричной фазы; определить этапы понижения симметрии при ФП. В последние десятилетия для описания таких решений появился термин «лестница» [5].

В настоящей работе предлагается схема возможной «иерархии» - соподчиненности групп симметрии, позволяющей в первом приближении определить возможные пути трансформации кристаллических структур при ФП 2-го рода. Симметричная система дополнена указаниями на наиболее стабильные группы среди ферромагнетиков и пирозлектриков. Понятие стабильности основано на анализе частотности более чем 2700 кристаллических групп природных

минералов и более 600 органических и металлоорганических соединений. Имелось в виду, что природа реализовала столь разнообразные пути синтеза и весьма различные «лестницы», что экспериментальный перебор всех природных сочетаний практически невозможен.

Е.С. Федоров разделил все пространственные решетки на четыре исходных типа, причем первые три были кубическими, а четвертая – гексагональная. Исходя из этой классификации, И.И. Шаfranовский назвал это деление законом кристаллографических пределов Е.С.Федорова и подчеркнул, что по форме кристаллических ячеек мир кристаллов подразделяется на кубический и гексагональный типы [6].

Анализ ФП 2-го рода дополнительно свидетельствуют о действии закона кристаллографических пределов и в данном случае. В предлагаемых схемах этот закон учитывается.

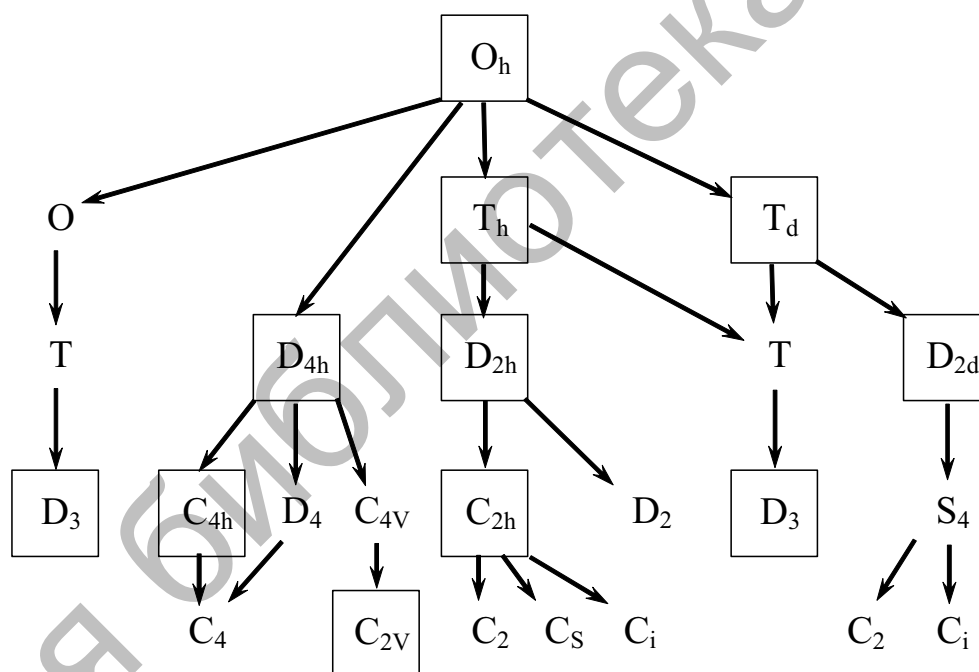


Рис. 1. Кубическая общность

Наиболее стабильные группы (обведены квадратом):
 а) потенциальные магнетики: O_h , T_d , T_h , D_{4h} , D_{2h} , C_{4h} , C_{2h} , C_i ;
 б) потенциальные пьезоэлектрики: C_{2v} , C_2 (рис.1).

Наиболее стабильные группы (обведены квадратом): а) потенциальные магнетики: D_{6h} , D_{3d} , C_{3i} , C_{2h} ; б) потенциальные ферроэлектрики: D_2 , C_2 (рис.2).

Из приведенных схем дополнительно видно, что кубические и тетрагональные группы не пересекаются с гексагональными, а из тригональных (ромбоэдрических) групп в совокупность низкосимметричных модификаций, прафазами которых являются кубические группы, могут в результате переходов входить такие, как D_{2h} , D_2 , C_2 . Что касается единичных одномерных групп, то разделить их между иерархиями невозможно, да и нет необходимости.

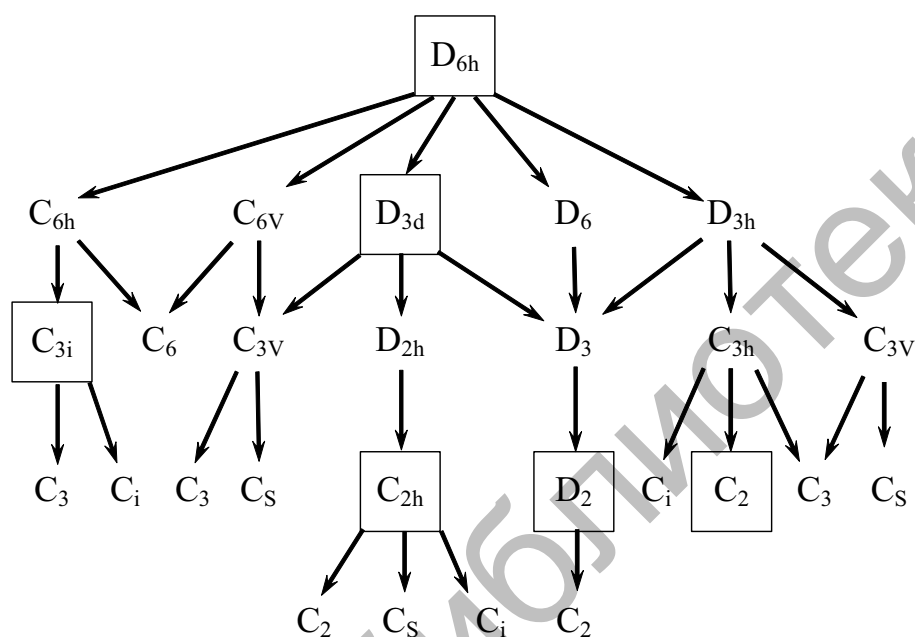


Рис. 2. Гексагональная общность

Наиболее стабильными, порождаемыми кубической фазой, из потенциальных ферромагнетиков являются 8 групп, особой, наиболее стабильной, среди них является C_{2h} . Потенциальных полярновекторных групп значительно меньше и наиболее стабильная среди них – C_{2v} . Из гексагональной общности можно выделить 5 групп наиболее стабильных ферромагнетиков, и самая устойчивая из них - D_{3i} . Группа C_{2h} принципиально может появиться и в этой общности.

Монокристаллы кубической общности при ФП 2 рода обычно понижают симметрию до D_{4h} (ферромагнетики) или до C_{4v} (ферроэлектрики). Что касается неприводимых представлений, то при «лестнице» переходов из представлений сохраняются прежде всего

одномерные вида A_{1g} , A_{2g} , A_{1u} , A_{2u} и двумерные E_g и E_u . Трёхмерные представления в точечных группах симметрии при этом трансформируются в двумерные.

Примером одного из переходов является ферромагнитный переход в кристаллах α -Fe. Здесь группа O_h переходит в группу D_{4h} . Зачастую считается, что получающаяся при переходе тетрагональная ячейка неотличима от кубической, что связано с изменением соотношения c/a всего на $3 \cdot 10^{-5}$. В то же время энергетика структуры и свойства существенно изменяются. В группе D_{4h} исчезают трехкратно вырожденные энергетические уровни, а сохраняются два двухкратно вырожденных уровня, остальные являются невырожденными.

Группа D_{4h} наряду с группами O_h , D_{2h} , C_{2h} преобладает среди природных минералов, т.е. является весьма стабильной.

Группа C_{4v} содержит 5 сопряженных классов и описывается 5 неприводимыми представлениями. В ней четыре одномерных представления, по сравнению с группой прафазы O_h сохранились одномерные представления A_1 и A_2 и двумерное представление E . Известно, что сегнетоэлектрик $BaTiO_3$ при температуре ниже 120°C переходит из кубической прафазы O_h в тетрагональную фазу C_{4v} , а ниже 5°C – в ромбическую C_{2v} . Вещества планальных видов довольно представительны среди природных минералов, что говорит об их стабильности. Но при дополнительном понижении температуры ниже -90°C титанат бария существенно изменяет симметрию, переходя в нестабильную тригональную (ромбоэдрическую) фазу C_{3v} .

Применение симметрично-группового анализа в ряде случаев позволяет структуризировать и выделить общие особенности, казалось бы, совершенно различных систем. Например, этот метод позволил провести точные параллели между рядом гальвано – и термомагнитных эффектов и сопоставить их с механическими [7].

Рассмотренные примеры свидетельствуют о возможностях более углублённого симметрично-группового анализа фазовых переходов с одновременным привлечением не только скалярных термодинамических сил (температуры, давления), но и для различных типов ферроиков – полярновекторных (электрической напряжённости), аксиальновекторных (магнитной индукции) и полярнотензорных (механических напряжений) действующих термодинамических сил.

Список литературы

1. Гуфан Ю. М. Термодинамическая теория фазовых переходов. Ростов, 1982. 176с.
2. Киреев П. С. Введение в теорию групп и её применение в физике твёрдого тела, М., Высшая школа, 1979. 208 с.
3. A. D. Bruse, R. A. Cowley. Structural Phase Transitions, Taylor and Fransis Ltd, London. 1981.

4. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М. «Наука», 1975. 256с.
5. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М. «Наука. 1984. 248с.
6. Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография. М. «Высшая школа». 1972. 352с.
7. Smirnov Yu. M. Structural Features of the galvano- and thermomagnetic effects // Russian Physics Journal. 2008. V. 51, №7. P. 686-691.

SYMMETRY-GROUP ANALYSIS OF THE PHASE TRANSITIONS OF SECOND KIND

Yu.M. Smirnov

Frequency occurrence of crystallographic groups was analyzed for more than 2700 natural minerals and 600 organic and metalloorganic compounds. Most stable groups of substances were selected in addition to potential ferroelectric and ferromagnetic groups.