

Предсказание высокосимметричных фаз с использованием деревьев соотношений „группа—супергруппа“

© Ю.Э. Китаев^{1,2}, А.Г. Панфилов^{1,2}, E.S. Tasci^{2,3}, M.I. Aroyo²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, Bilbao, Spain

³ Department of Physics Engineering, Hacettepe University, Ankara, Turkey

E-mail: yu.kitaev@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2015 г.)

Предложена новая процедура построения деревьев соотношений „группа—супергруппа“ для выявления возможных наиболее высокосимметричных структурных типов (архетипов). На основе этого подхода, построено дерево соотношений „группа—супергруппа“ для кристаллического семейства MeO_2 , взятого в качестве примера.

Работа поддержана грантом IKERBASQUE Basque Foundation for Science.

1. Введение

При изучении фазовых переходов типа Ландау можно использовать теоретико-групповые методы не только для определения вероятных низкосимметричных кристаллических структурных типов¹ и структурных типов с промежуточной симметрией, но и для выявления потенциально возможных структурных типов более высокой симметрии. Предсказания на основе теории групп особенно важны в условиях, далеких от комнатной температуры и атмосферного давления, при высокой температуре и высоких давлениях, где экспериментальные трудности могут привести к существенным расхождениям в результатах (см. например, [3–6]).

Низкосимметричные и промежуточные структуры могут быть получены с помощью процедуры, предложенной Мегав [7] и Бернигхаузенем [8]. Эта процедура позволяет установить родство между кристаллическими структурами с помощью симметричных соотношений, связывающих их пространственные группы. Исходя из высокосимметричного структурного типа (аристотипа) и понижая симметрию пространственной группы, можно получить возможные низкосимметричные структурные типы (хеттотипы). В этой процедуре учитываются и схемы расщепления заполненных атомами позиций Уайкофа. Такие деревья соотношений „группа—подгруппа“ известны также как деревья Бернигхаузена [1,9,10].

Для построения деревьев Бернигхаузена, в зависимости от характера системы, можно использовать два подхода: поиск цепочки непрерывных фазовых переходов из фазы с высокой симметрией и получение производных

¹ Поскольку структурные типы, описываемые эквивалентными евклидовыми подгруппами [1], не различаются, будем все изоточечные — согласно классификации [2] — структурные типы, называть просто термином „структурный тип“.

кристаллических структур путем замещения атомов в кристаллической решетке аристотипа атомами различных типов.

Первый подход оказывается эффективным инструментом при изучении структурных изменений при фазовых превращениях. Это позволяет прогнозировать низкосимметричные фазы и промежуточные структурные типы, которые еще не наблюдались. Одним из наиболее важных применений такого подхода является классификация семейств структур иерархического типа. В этом случае дополнительным условием является существование возмущений определенной симметрии, которые управляют переходами между фазами высокой и низкой симметрии.

Во втором подходе трансформации высокосимметричной структуры обусловлены замещением атомов, а не искажениями решетки. При этом на каждом этапе должно происходить расщепление позиций Уайкофа, причем каждой структуре соответствует одна из возможных комбинаций заполнения этих позиций. В качестве примера такого подхода можно указать предложенную Бауром [11] процедуру построения дерева Бернигхаузена, начиная со структурного типа рутила, выбранного в качестве аристотипа.

В настоящей статье мы предлагаем альтернативную процедуру для построения иерархических деревьев, где исследуемые возможные пути изучены итерационным методом с учетом минимальных супергрупп, используя, таким образом, противоположное направление движения по сравнению с указанными выше подходами. При этом возможные аристотипы определяются исходя из структуры низкой симметрии и они оказываются предельными фазами, такими что ни одна фаза с более высокой симметрией не может быть достигнута для исследуемой структуры путем непрерывного структурного превращения, что является сильным ограничением на наблюдаемые фазы. Эта процедура описана в разд. 2.

В качестве демонстрации метода, в разд. 3 представлено построение такого дерева и далее в разд. 4 оно проанализировано на примере одного из самых крупных семейств неорганических соединений, а именно семейства диоксидов металлов MeO_2 . Большое число исследований кристаллов этого семейства, выполненных при высоких температурах и высоких давлениях, может быть найдено в литературе.

2. Процедура построения дерева соотношений „группа—супергруппа“

Наша главная идея построения иерархических деревьев заключается в том, чтобы начать движение вверх по симметрии, начиная с экспериментально наблюдаемых низкосимметричных структурных типов (типов корневой структуры) и, таким образом, предсказать высокосимметричные (высокотемпературные) фазы кристаллической решетки в результате фазовых переходов типа Ландау. Эта процедура будет учитывать как симметричные, так и структурные условия. Все шаги, связанные с расчетами, могут быть выполнены с помощью программ, имеющих в открытом доступе на кристаллографическом сервере Бильбао (BCS) [12–15].

2.1. Симметричные условия. С симметричной точки зрения высокосимметричная структура будет описываться супергруппой пространственной группы корневой структуры. Любое соотношение группа–супергруппа $H < G$ может быть представлено в виде цепочки минимальных супергрупп, $H < Z_1 < Z_2 < \dots < G$. Таким образом, поиск возможных аристотипов может быть выполнен в виде ступенчатой процедуры по цепочке минимальных супергрупп пространственной группы корневой структуры [14].

Стартуя с пространственной группы H корневой структурного типа (хеттотипа), мы выбираем из кристаллографической базы данных набор минимальных супергрупп $G_i > H$ вместе с трансформационными матрицами, связывающими супергруппу с группой (с помощью программ MINSUP и SUPERGROUP сервера BCS [15]). Процедура определения супергруппы пространственных групп была подробно описана Кох [1] и Игартуа и др. [16].

Правильность выбора каждой трансформационной матрицы затем оценивается по отношению к расщеплению позиций Уайкофа при переходе от супергруппы к пространственной группе корневой структуры. С этой целью для каждой трансформационной матрицы расщепления позиций Уайкофа определяются (с помощью программы WYCKSPLIT [12,13]) и проверяются затем для заполненных позиций Уайкофа с учетом изоточечных конфигураций, получаемых использованием евклидовых нормализаторов (с помощью программы NORMALIZER [13]). Чтобы обеспечить изоточечность, следует применять евклидовы нормализаторы одновременно к каждой заполненной позиции (с помощью

программы WYCKSETS [13] можно получить такую последовательную эволюцию позиций Уайкофа под действием нормализаторов). В результате выбираются те супергруппы, которые имеют трансформационные матрицы, приводящие к расщеплению их позиций Уайкофа в заполненные позиции корневой структурного типа (условие совместимости расщеплений позиций Уайкофа — WPS-условие). Соответствующие структурные типы будем называть производными структурными типами. Среди изоточечных конфигураций выбирается только один представитель.

Выбирая производные структурные типы в качестве новых корневых структур, можно на следующем шаге продолжить процедуру движения вверх. Для пространственных групп этих структурных типов снова определяются их минимальные супергруппы, и далее определяются и анализируются схемы расщепления позиций Уайкофа. Процедура продолжается до тех пор, пока не будут получены наивысшие возможные структурные типы, пространственные группы которых не имеют супергрупп, для которых выполняется WPS-условие. Эти структурные типы и являются архетипами для рассматриваемого кристаллического семейства.

2.2. Структурные условия. При построении деревьев соотношений „группа–подгруппа“ (т.е. нисходящих деревьев), в связи с тем что уменьшение симметрии может быть достигнуто путем бесконечно малого искажения фазы высокой симметрии, никаких специальных структурных условий на низкосимметричные фазы налагать не требуется. В отличие от этого для восходящего дерева соотношений „группа–супергруппа“ высокосимметричная фаза может быть достигнута, только если напряжения решетки и возможные атомные смещения, связывающие две фазы, достаточно малы [17]. Таким образом, различные соединения, имеющие одинаковый структурный тип, могут иметь разные высокосимметричные структурные типы. Это условие может быть проверено с помощью программы PSEUDO [14].

Отметим следующее:

1. Самые высокосимметричные структуры, т.е. структурные архетипы, могут быть получены в результате построения деревьев, а не произвольным подбором. Они являются аристотипами для деревьев Бернигхаузена.

2. Дерево соотношений „группа–супергруппа“, построенное из одной корневой структуры, может иметь несколько архетипов. Некоторые архетипы могут соответствовать наблюдаемым структурам, тогда как другие могут являться кандидатами для экспериментальной проверки. Различные архетипы соответствуют различным типам упаковки.

3. Когда для рассматриваемого соединения среди наблюдаемых фаз имеется несколько корневых структур, они должны анализироваться посредством одинаковых процедур. Все производные структурные типы должны быть включены в одно и то же дерево в качестве различных его ветвей.

4. Если симметрия корневой структуры не слишком низкая, процедура построения дерева „группа—супергруппа“ имеет больше преимуществ, чем метод „группа—подгруппа“. Однако для пространственных групп с низкой симметрией число совместимых вариантов расщеплений позиций Уайкофа намного больше из-за бедности номенклатуры специальных позиций. Это приводит к обширным разветвлениям на начальных уровнях, что в конечном счете, делает дерево непригодным для классификации. Чтобы избежать этих трудностей, целесообразно начать со структурных типов промежуточной симметрии структуры и установить соотношения „группа—подгруппа“ с самыми низкосимметричными фазами, выбирая структурные типы с промежуточной симметрией в качестве аристотипов. Альтернативный путь — введение дополнительных критериев, таких как совместимость трансформированной решетки с исходной в соответствии с установками ее пространственной группы.

3. Дерево соотношений „группа—супергруппа“ для структурного типа $Pn\bar{m}$ (#58): $2a, 4g$

Рассмотрим теперь подробно построение дерева соотношений, восходящего из корневой структуры, принадлежащей к пространственной группе $Pn\bar{m}$ (#58) с катионами и анионами, занимающими соответственно позиции Уайкофа $2a$ и $4g$. В следующем разделе будет показано, что это дерево действительно соответствует экспериментально наблюдаемым структурным типам семейства MeO_2 . Мы выбрали этот структурный тип, поскольку он представлен во многих соединениях диоксидов, а также поскольку восходящее дерево, построенное на этом структурном типе, не слишком громоздкое и при этом позволяет вывести большинство экспериментально наблюдаемых структурных типов диоксидов одновременно.

У пространственной группы $Pn\bar{m}$ восемь минимальных супергрупп: $Pm\bar{na}$ (#53), $Pbam$ (#55), $Pn\bar{m}$ (#58), $Stct$ (#63), $Csst$ (#66), $Im\bar{m}m$ (#71), $P4/mnc$ (#128), $P4_2/mnm$ (#136). Среди них только $Im\bar{m}m$ и $P4_2/mnm$ удовлетворяют WPS-условию, учитывая заполненные позиции Уайкофа в корневой структуре $Me: 2a; O: 4g$. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим минимальную супергруппу $Stct$. Для этой группы ни одна из трансформационных матриц, связывающих ее с подгруппой $Pn\bar{m}$, не удовлетворяет условию расщепления позиций Уайкофа супергруппы, что соответствовало бы позиции $2a$ подгруппы $Pn\bar{m}$. Действительно, при преобразовании $b, c, a; 0, 0, 0$ позиция $4a$ группы $Stct$ расщепляется на $2a + 2c$ позиции группы $Pn\bar{m}$ (или $2a + 2d$, или $2b + 2c$ или $2b + 2d$, которые эквивалентны при операциях евклидовых нормализаторов). То же самое справедливо для эквивалентной позиции $4b$ группы $Stct$, которая переходит в $4g$ в группе $Pn\bar{m}$. Таким образом, переход вверх в структурные типы с

симметрией $Stct$ запрещен наряду с пятью другими вариантами так, как показано на рис. 1.

В результате шесть из восьми (75%) возможных супергрупп должны быть исключены из рассмотрения, что делает процедуру очень эффективной при выборе возможных путей.

В супергруппе $Im\bar{m}m$, трансформационные матрицы дают четыре возможных структурных типа, преобразующихся в корневую структуру $Pn\bar{m}$: $2a, 4g$, а именно $(2a, 4e)$, $(2b, 4e)$, $(2c, 4e)$ и $(2d, 4e)$. Тем не менее, анализируя эквивалентные наборы позиций Уайкофа для данной пространственной группы, можно найти, что в действительности существует только два неизоточечных набора. $(2a, 4e)$ и $(2b, 4e)$ принадлежат эквивалентному набору $\{(2a, 4e), (2a, 4g), (2a, 4i), (2b, 4e), (2b, 4h), (2b, 4j), (2c, 4f), (2c, 4h), (2c, 4i), (2d, 4f), (2d, 4g), (2d, 4j)\}$, а $(2c, 4e)$ и $(2d, 4e)$ относятся к эквивалентному набору $\{(2a, 4f), (2a, 4h), (2a, 4j), (2b, 4f), (2b, 4g), (2b, 4i), (2c, 4e), (2c, 4g), (2c, 4j), (2d, 4e), (2d, 4h), (2d, 4i)\}$. Здесь и далее в тексте изоточечные структурные типы не различаются. Таким образом, $Im\bar{m}m: 2a, 4i$ и $Im\bar{m}m: 2a, 4j$ выбраны в качестве представителей своих изоточечных множеств. Для супергруппы $P4_2/mnm$ имеется четыре возможных структурных типа, которые являются изоточечными с типом $P4_2/mnm: 2a, 4f$.

Двигаясь далее вверх по этому дереву, мы находим четыре супергруппы для группы $P4_2/mnm$. Однако поскольку ни одна из этих супергрупп не удовлетворяет WPS-условию, структурный тип $P4_2/mnm: 2a, 4f$ следует рассматривать как один из архетипов для $Pn\bar{m}: 2a, 4g$. Это структурный тип рутила. Как показано на рис. 1, архетипы $I4/m\bar{m}m: 2a, 4e$ и $Fm\bar{3}m: 4a, 8c$ достигаются при следующих итерационных шагах.

Таким образом, в этом дереве имеется три архетипа. Среди двух неизоточечных структурных типов, $I4/m\bar{m}m: 2a, 4e$ и $I4/m\bar{m}m: 2a, 4d$, только первый является архетипом. Это также подтверждается в недавней классификации [18], где они были обозначены как различные типы: $139:3\ 1/0/0/2$ и $139:3\ 1/0/2$ соответственно.

Далее начиная с достаточно высокосимметричной корневой структуры, мы можем получить дерево соотношений „группа—супергруппа“ и соответствующие архетипы, используя только условия симметрии. Структурные условия могут быть использованы для выбора наиболее благоприятных путей в этом дереве для конкретных соединений. Тем не менее, если мы выберем низкосимметричную структуру в качестве корневой структуры, дерево „группа—супергруппа“, основанное исключительно на условиях симметрии, будет очень большим и, следовательно, достаточно бесполезным. В этом случае возможно существенно уменьшить количество разрешенных супергрупп путем введения структурных условий в процессе построения дерева. Такой случай представлен на рис. 2 для $KO_2\ C2/c$ (#15): $4a, 8f$ [19], где построение дерева выполняется с учетом структурной совместимости.

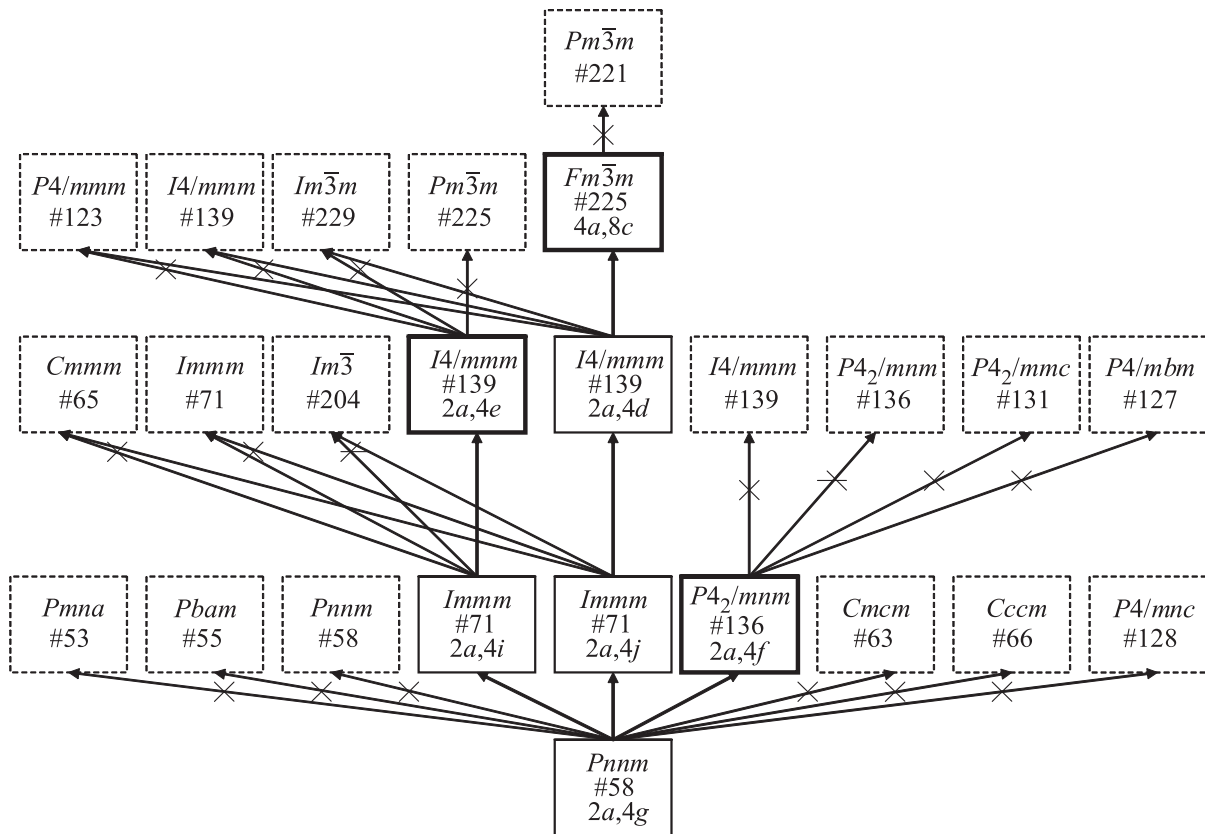


Рис. 1. Восходящее дерево „группа–супергруппа“ для структурного типа $Pnmm: 2a, 4g$, выбранного в качестве корневого. Архетипы отмечены клетками, изображенными жирными линиями, а структурные типы, переходы в которые запрещены — штриховыми линиями.

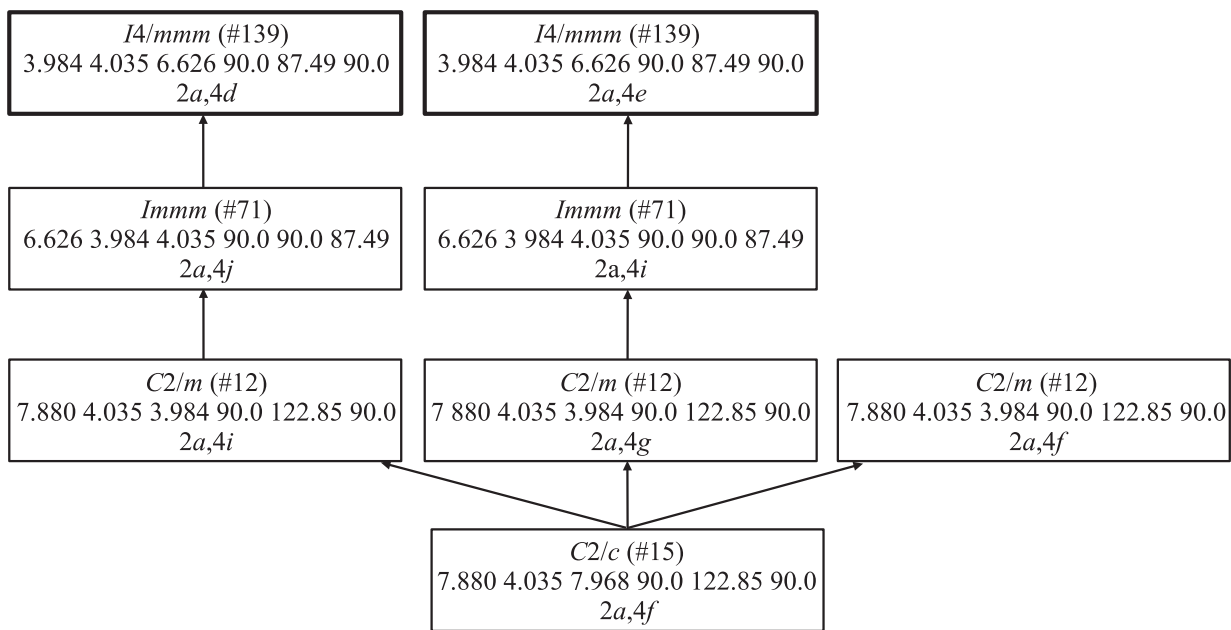


Рис. 2. Восходящее дерево „группа–супергруппа“ для структурного типа $C2/c: 4a, 8f$, выбранного в качестве корневого для KO_2 , на которое наложено условие совместимости кристаллических решеток.

Узлы восходящего дерева „группа–супергруппа“ для структурного типа $C2/c: 4a, 8f$, выбранного в качестве корневого для KO_2 . В первом столбце перечислены минимальные супергруппы, во втором столбце приводятся трансформационные матрицы, связывающие эти супергруппы с исходной группой; в третьем столбце приведены преобразованные параметры решетки для минимальной супергруппы (a, b, c в Å; α, β, γ в °); в последнем столбце даны изоточечные наборы позиций Уайкофа.

Минимальная супергруппа	Трансформационная матрица	Преобразованные параметры решетки	Соответствующие позиции Уайкофа
$C2/m$ (#12)	$a, b, 2c$	7.880 4.035 3.984 90.00 122.85 90.00	$K:a;O:g:(b, g), (c, h), (d, h)$ $K:a;O:f:(b, f), (c, e), (d, e)$ $K:a;O:i:(b, i), (c, i), (d, i)$
$Cmcm$ (#63)	a, b, c	7.880 4.035 7.968 90.00 122.85 90.00	$K:a;O:e:(b, e)$ $K:a;O:g:(b, g)$ $K:a;O:f:(b, f)$
$Cccm$ (#66)	a, b, c	7.880 4.035 7.968 90.00 122.85 90.00	$K:c;O:l:(d, l)$ $K:c;O:k:(d, k)$ $K:c;O:g:(c, h), (d, g), (d, h)$ $K:c;O:i:(d, j)$ $K:c;O:j:(d, i)$
$Ibam$ (#72)	$a - c, b, c$	7.581 4.035 7.968 90.00 60.84 90.00	$K:c;O:h:(d, i)$ $K:c;O:f:(c, g), (d, f), (d, g)$ $K:c;O:i:(d, h)$ $K:c;O:j:(d, j)$
$Imma$ (#74)	$-a - b, c, b$	7.581 7.968 4.035 90.00 90.00 119.16	$K:a;O:h:(b, h), (c, i), (d, i)$ $K:a;O:g:(b, g), (c, f), (d, f)$ $K:a;O:f:(b, f), (c, g), (d, g)$ $K:a;O:i:(b, i), (c, h), (d, h)$
$P\bar{3}1c$ (#163)	$-a - b, a - b, c$	4.427 4.427 7.968 61.13 61.13 54.23	$K:b;O:e$ $K:b;O:f$
$P\bar{3}c1$ (#165)	$-a + b, -a - b, c$	4.427 4.427 7.968 118.87 61.13 125.77	$K:b;O:c$ $K:b;O:d$
$R\bar{3}c$ (#167)	$-1/3a + 1/3b - 2/3c, -a - b, c$	10.252 10.252 7.968 81.27 98.73 157.30	$K:b;O:c$

Учитывая только наличие соответствия между расщеплением позиций Уайкофа под действием трансформационной матрицы преобразования, приведем список совместимых минимальных супергрупп в таблице вместе с преобразованными параметрами решетки. Последний столбец содержит позиции Уайкофа в минимальной супергруппе и эквивалентные изоточечные конфигурации. Из анализа преобразованных параметров решетки сразу видно, что только $C2/m$ установка имеет совместимую решетку. Недостатком этого метода фильтрации является риск излишней специализации дерева по отношению к выбранной корневой структуре. Таким образом, гибридный подход следует применять, когда условие совместимости решеток может быть постепенно удалено или смягчено.

4. Применение подхода восходящего дерева для кристаллического семейства MeO_2

Дерево „группа–супергруппа“, построенное в предыдущем разделе (рис. 1), может быть использовано для

анализа фазовых переходов типа Ландау в кристаллах семейства MeO_2 . Поскольку соответствующие атомы в различных соединениях семейства будут занимать сходные позиции, они будут формировать кристаллы с одинаковыми симметричными свойствами. Можно воспользоваться этим свойством для быстрого анализа надежности данных недавно открытой структуры в кристаллическом семействе, проверив, может ли эта структура быть помещена в дерево или нет.

Мы начнем со структурных типов, полученных при нормальном давлении, так как они, как правило, имеют более высокую надежность. Затем, на основе дерева „группа–супергруппа“, мы сделаем некоторые выводы о возможных фазовых переходах типа Ландау при изменении температуры/давления.

В нашем анализе использовались в основном данные из ICSD [20], а в некоторых случаях результаты оригинальных работ. Также не рассматривались данные о системах со случайными распределениями различных атомов по позициям Уайкофа (с нарушенной трансляционной симметрией), таких как твердые растворы или смешанные соединения $A_zB_{1-z}X_2$. Кристаллические структуры с частично занятыми орбитами наряду с

несоизмеримыми кристаллами также были исключены из анализа.

Когда две или более фаз наблюдаются при аналогичных условиях, только одна фаза является стабильной, тогда как остальные являются метастабильными, превращаясь необратимым образом в стабильную фазу при нагревании или под давлением. Метастабильные фазы часто соответствуют минералам, образующимся при высокой температуре и давлении в мантии Земли, и их можно рассматривать как стабильные фазы при высоких давлениях. В качестве примера укажем метастабильные фазы TiO_2 — анатаз и брукит, которые превращаются в фазу рутила при нагревании [21]. Теллурид, представляющий собой фазу типа брукита, также является метастабильным и трансформируется в $\alpha\text{-TeO}_2$ парателлурид при нагревании выше 600°C [22].

Если один и тот же структурный тип наблюдался для нескольких различных соединений, можно предположить, что эти данные более надежны по сравнению с данными о структурном типе, предложенном только для одного конкретного соединения. Принимая во внимание эти соображения, получаем, что при нормальном давлении имеется 47 различных кристаллов диоксидов, соответствующих 9 структурным типам, включая одну корневую структуру $Pn\bar{m}$: $2a$, $4g$, и три архетипа: $Fm\bar{3}m$, $I4/m\bar{m}$ и $P4_2/m\bar{m}$. Мы будем рассматривать их в качестве „отправных точек“ нашего анализа.

Структурный тип $Pn\bar{m}$ (#58): $2a$, $4g$. В диоксидах GeO_2 , CrO_2 , SnO_2 , RuO_2 , PbO_2 и MnO_2 наблюдается обратимый по давлению фазовый переход второго рода в фазу с указанным структурным типом из структуры рутила $P4_2/m\bar{m}$ (#136): $2a$, $4f$ при давлениях 25, 12, 11.8, 8.0, 4.0, 0.3 GPa, соответственно. NaO_2 обладает этим структурным типом в нормальных условиях, а недавно в результате расчетов было установлено, что LiO_2 также является стабильным [23].

Для рассмотрения путей перехода для различных соединений, имеющих структурный тип $Pn\bar{m}$: $2a$, $4g$, должны быть наложены дополнительные структурные условия. Можно легко проверить с помощью программы PSEUDO [14], что для соединений GeO_2 , CrO_2 , SnO_2 , RuO_2 , PbO_2 и MnO_2 переход в высокосимметричный структурный тип $P4_2/m\bar{m}$: $2a$, $4f$ более выгоден по сравнению с другими преобразованиями, и это находится в полном согласии с экспериментом.

Теперь рассмотрим соединение NaO_2 : для высокотемпературной фазы в литературе [19] были предложены два структурных типа: $Pa\bar{3}$ (#205): $4a$, $8c$ и $Fm\bar{3}m$ (#225): $4a$, $32f$, последний с частичным (0.25) заполнением позиции Уайкофа $32f$. Можно сразу же утверждать, что, поскольку первый структурный тип отсутствует в дереве „группа–супергруппа“, непрерывный переход в $Pa\bar{3}$: $4a$, $8c$ запрещен и может быть осуществлен только в результате реконструктивного фазового перехода. Для структурного типа $Fm\bar{3}m$: $4a$, $32f$ возможные пути перехода в кубическую фазу в дереве „группа–супергруппа“ могут быть исследованы с помощью программы PSEUDO.

Структурные данные для орторомбической фазы NaO_2 из [19] можно преобразовать в формат данных сервера BCS в следующем виде:

58					
4.332	5.540	3.364	90	90	90
2					
Na	1	2a	0.0	0.0	0.0
O	1	4g	0.1093	0.4183	0.0

Из рис. 1 видно, что три структурных типа удовлетворяют WPS-условию: $Im\bar{m}m$ (#71): $2a$, $4j$, $Im\bar{m}m$ (#71): $2a$, $4i$ и $P4_2/m\bar{m}$ (#136): $2a$, $4f$. Последний является тетрагональным архетипом и не может трансформироваться в кубическую структуру. Для совместимых параметров решетки структурный тип $Im\bar{m}m$ (#71): $2a$, $4i$ также ведет к тетрагональному архетипу, а именно $I4/m\bar{m}$ (#139): $2a$, $4e$. Структурный тип $Im\bar{m}m$ (#71): $2a$, $4j$ является единственным, который лежит на пути к высокосимметричному кубическому структурному типу $Fm\bar{3}m$ (#225): $4a$, $8c$. В результате расчетов было получено, что параметры решетки структуры $Im\bar{m}m$: $2a$, $4j$ являются совместимыми и атомные смещения атомов кислорода составляют 0.4526 \AA . Однако указанный выше кубический структурный тип отличается от предлагаемого варианта с частичным заполнением позиций Уайкофа для узла кислорода. Таким образом, переход в кубические фазы, предложенный в работе [19], по-видимому невозможен.

Структурный тип $Fm\bar{3}m$ (#225): $4a$, $8c$. Этот структурный тип с наиболее высокой симметрией, называемый структурным типом флюорита CaF_2 , представлен в семействе MeO_2 134 записями, соответствующими 20 кристаллам диоксидов: AmO_2 , BiO_2 , BkO_2 , CeO_2 , CfO_2 , CmO_2 , HfO_2 , LiO_2 , NpO_2 , PaO_2 , PbO_2 , PoO_2 , PrO_2 , PuO_2 , SiO_2 , SnO_2 , TbO_2 , ThO_2 , UO_2 , ZrO_2 . Поскольку данный структурный тип является архетипом, не может быть более симметричной структуры, связанной с данной соотношением группа-подгруппа. Таким образом, для перечисленных кристаллов не может существовать высокотемпературных фаз. В полном согласии с этим выводом для всех указанных выше 20 соединений с увеличением температуры на самом деле не наблюдалось фазовых переходов.

14 из этих 20 соединений наблюдались в нормальных условиях. Кристаллы LiO_2 , HfO_2 и ZrO_2 этого типа существуют только при высоких температурах, а PbO_2 и SnO_2 обладают этим структурным типом при давлениях 6 и 24 GPa соответственно.

С понижением температуры этот структурный тип может претерпевать различные трансформации. Для обоих кристаллов HfO_2 и ZrO_2 экспериментально наблюдаемыми низкотемпературным и промежуточным структурными типами являлись $P2_1/c$ (#14): $4e$, $4e + 4e$ и $P4_2/nmc$ (#137): $2a$, $4d$, соответственно. Понижение симметрии от кубической фазы к тетрагональной может происходить только по следующему пути: $Fm\bar{3}m$ (#225):

$4a, 8c \rightarrow I4/mmm$ (#139): $2a, 4d \rightarrow P4_2/nmc$ (#137): $2a, 4d$. Из фазы $P4_2/nmc$ и далее существует несколько возможных путей с дальнейшим понижением симметрии.

Структурный тип $I4/mmm$ (#139): $2a, 4e$. Этот более низкосимметричный структурный тип представлен кристаллами BaO_2 , CaO_2 , CsO_2 , KO_2 , RbO_2 и SrO_2 . Согласно нашему анализу этот структурный тип также является архетипом, поэтому для указанных выше структур не могут существовать более высокосимметричные фазы. Следует отметить, что, поскольку существование кубической фазы более высокой симметрии, как правило, предполагается для тетрагональной фазы, этот вывод не так очевиден. Действительно, в литературе можно найти описание фазового перехода из этого структурного типа в кубический при более высоких температурах (например, в CsO_2 , RbO_2 [24]). Во всех таких описаниях более высокая группа симметрии была определена как $Fm\bar{3}m$ (#225). Тем не менее, позиции Уайкофа были либо не указаны, либо определены как частично занятые.

Для двух деревьев, построенных на основе разных корневых структур, возможно существование одинаковых высокосимметричных структурных типов. В качестве примера рассмотрим дерево, построенное для KO_2 , принимая $C2/c$: $4a, 8f$ в качестве корневой структуры (рис. 2). Далее, начиная со структурных типов $I4/mmm$: $2a, 4i$ и $2a, 4j$, изучим как это дерево накладывается на дерево, построенное для семейства MeO_2 для структурного типа $Pnmm$: $2a, 4g$, выбранного в качестве корневого (рис. 1).

Отметим один интересный момент. Структура $I4/mmm$: $4a, 8d$ не является архетипом для кристаллического семейства MeO_2 и эта ветвь продолжается до структуры $Fm\bar{3}m$: $4a, 8c$, имеющей максимально возможную симметрию, однако имеется несовместимость преобразованных параметров решетки с параметрами кубической пространственной группы [$a = b = 5.6711 \text{ \AA} \neq 6.6263 \text{ \AA} = c$; $\alpha = 91.76^\circ \neq 90^\circ$; $\beta = 88.24^\circ \neq 90^\circ$; $\gamma = 89.26^\circ \neq 90^\circ$]. Поэтому эта тетрагональная структура $I4/mmm$: $4a, 8d$ является предельно высокосимметричной структурой для KO_2 .

Структурный тип $P4_2/mnm$ (#136): $2a, 4f$. Являясь наиболее изученным, структурный тип рутила $P4_2/mnm$: $2a, 4f$ представлен в ICSD 302 записями, соответствующими 16 кристаллам диоксидов: CrO_2 , GeO_2 , IrO_2 , MnO_2 , MoO_2 , NbO_2 , OsO_2 , PbO_2 , ReO_2 , RhO_2 , RuO_2 , SiO_2 , TaO_2 , TeO_2 , TiO_2 , VO_2 . Поскольку этот структурный тип является архетипом, никаких переходов из структурного типа рутила в более высокосимметричные фазы не может быть и, в самом деле, никаких кубических фаз ни для одного из этих соединений не наблюдалось.

Во всех соединениях кроме четырех — MoO_2 , NbO_2 , ReO_2 и VO_2 — фаза рутила наблюдается при комнатной температуре. Рутил MoO_2 наблюдался в интервале температур 500–800 К при термическом разложении комплексов метоксида. При дальнейшем нагревании наблюдается структурный тип MoO_2 , хорошо известный при

комнатной температуре [25]. Так как последовательность переходов $P2_1/c \rightarrow P4_2/mnm \rightarrow P2_1/c$ с увеличением температуры выглядит очень необычно, приведенный выше результат должен быть подвергнут сомнению.

ReO_2 в нормальных условиях имеет три различных структурных типа: $P4_2/mnm$: $2a, 4f$ [26], $Pbcn$: $4c, 8d$ [27], и $P2_1/c$: $2a, 4f$ [28]. Эксперименты показывают, что последняя фаза является метастабильной [28]. По аналогии с TiO_2 , можно предположить, что фаза $P4_2/mnm$: $2a, 4f$ является стабильной, тогда как фаза $Pbcn$: $4c, 8d$ — метастабильна.

В то время как фазовые переходы из этого структурного типа в более высокосимметричные структурные типы не разрешены, переходы в низкосимметричные (низкотемпературные) структурные типы возможны, и для некоторых соединений они действительно наблюдались. NbO_2 испытывает переход в фазу $I4_1/a$ (#88): $16f + 16f$, $16f + 16f + 16f + 16f$ при 1080 К [29]. Аналогичный переход наблюдался в тонких пленках TaO_2 [30]. Для VO_2 , переход в фазу низкой симметрии со структурным типом $P2_1/c$: $4e, 4e, +4e$ наблюдался при 340 К [31]. Анализируя этот переход, можно сделать вывод, что существует только один разрешенный путь, а именно через промежуточный структурный тип $Pnmm$: $2a, 4g$. Недавно [32] в результате численных расчетов было определено, что фаза SeO_2 типа рутила является „слабо нестабильной“. Как известно, в нормальных условиях SeO_2 имеет структуру флюорита $Fm\bar{3}m$: $4a, 8c$. Поэтому можно рекомендовать поиск стабильной низкосимметричной фазы, начиная с общей подгруппы $Pnmm$ и связанного с ней структурного типа $Pnmm$: $2a, 4g$.

5. Заключение

Мы предложили новую систематическую процедуру построения восходящих деревьев соотношений „группа–супергруппа“, используя совместимость расщеплений позиций Уайкофа, что позволяет выявить разрешенные структурные типы с максимально возможной симметрией (архетипы). Эти архетипы являются предельно высокосимметричными структурами дерева, т.е. их симметрия не может быть далее увеличена в результате фазового перехода типа Ландау. В качестве приложения метода нами было исследовано дерево соотношений „группа–супергруппа“, где в качестве корневой структуры выбран структурный тип $Pnmm$: $2a, 4g$, и показано, что это дерево имеет только три архетипа. Далее в качестве примера было исследовано кристаллическое семейство MeO_2 , при этом наблюдавшиеся в литературе структуры были сопоставлены со структурными типами этого дерева и проанализированы все несоответствия. На основании структурных типов, представленных в дереве, были предложены возможные описания температурных фазовых переходов в соединениях NaO_2 , BaO_2 , RbO_2 и CsO_2 .

Наложение структурных ограничений позволяет повысить эффективность метода для очень низкосимметричных структурных типов, которая понижается из-за наличия большого числа возможных совместимых по симметрии супергрупп. Это было продемонстрировано для случая KO_2 . Также было показано, что деревья, построенные из различных корневых структур, могут частично совпадать. Соответственно параллельное рассмотрение деревьев соотношений „группа–супергруппа“, выявляющее их сходства и различия, лучше определяет генеалогическое дерево кристаллического семейства, тем самым прямо внося вклад в категоризацию кристаллических структур.

Авторы благодарят А. Grzechnik, G. Madariaga и J.M. Perez-Mato за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] E. Koch. *Acta Cryst. A* **40**, 593 (1984).
- [2] J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé. *Acta Cryst. A* **46**, 1 (1990).
- [3] J.M. Leger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, A.S. Pereira. *Phys. Rev. B* **47**, 14075 (1993).
- [4] O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi. *Phys. Rev. B* **49**, 9295 (1994).
- [5] P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan. *Phys. Rev. B* **62**, 8731 (2000).
- [6] O. Ohtaka, D. Andraut, P. Bouvier, E. Schultz, M. Mezouard. *J. Appl. Cryst.* **38**, 727 (2005).
- [7] H. Megaw. *Crystal Structures: a Working Approach*. W.B.Saunders, Philadelphia (1973). 563 p.
- [8] H. Bärnighausen. *MATCH Commun. Mater. Chem.* **9**, 139 (1980).
- [9] U. Müller. Remarks on Wyckoff Positions. In: *International Tables for Crystallography. V. A1. Symmetry Relations between Space Groups* / Ed. H. Wondratschek, U. Müller. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004). P. 24–25.
- [10] O. Bock, U. Müller. *Acta Cryst. B* **58**, 594 (2002).
- [11] W.H. Baur. *Cryst. Rev.* **13**, 65 (2007).
- [12] M.I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, H. Wondratschek. *Acta Cryst. A* **62**, 115 (2006).
- [13] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek. *Z. Kristallogr.* **221**, 15 (2006).
- [14] C. Capillas, E.S. Tasci, G. de la Flor, D. Oronbegoa, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo. *Z. Kristallogr.* **226**, 186 (2011).
- [15] S. Ivantchev, E. Kroumova, M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, J.M. Igartua, G. Madariaga, H. Wondratschek. *J. Appl. Cryst.* **35**, 511 (2002).
- [16] J.M. Igartua, M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato. *Phys. Rev. B* **54**, 12744 (1996).
- [17] C. Capillas, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 275203 (2007).
- [18] H. Burzlaff, H. Zimmermann. *Acta Cryst. A* **65**, 456 (2009).
- [19] M. Ziegler, M. Rosenfeld, W. Kaenzig, P. Fischer. *Helvetica Phys. Acta* **49**, 57 (1976).
- [20] ICSD Inorganic Crystal Structure Database (2009); <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html> or <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de>
- [21] L. Merrill. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, 1005 (1982).
- [22] G. Switzer, H.E. Swanson. *Am. Miner.* **45**, 1272 (1960).
- [23] Yu.N. Zhuravlev, O.S. Obolonskaya. *J. Struct. Chem.* **51**, 1005 (2010).
- [24] В.Я. Дударев, А.Б. Ценципер, М.С. Добролюбова. *Кристаллография* **18**, 759 (1973).
- [25] T. Leisegang, A.A. Levin, J. Walter, D.C. Meyer. *Cryst. Res. Technol.* **40**, 95 (2005).
- [26] A.L. Ivanovskii, T.I. Chupakhina, V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, V.N. Krasilnikov, G.V. Bazuev, S.V. Okatov, A.I. Lichtenstein. *Phys. Lett. A* **348**, 66 (2005).
- [27] A. Magneli. *Acta Cryst.* **9**, 1038 (1956).
- [28] H.P.S. Corrêa, I.P. Cavalcante, L.G. Martinez, C.G.P. Orlando, M.T.D. Orlando. *Braz. J. Phys.* **34**, 1208 (2004).
- [29] А.В. Аракчеева, В.В. Гриневич, В.Ф. Шамрай, М. Мейер, Ж. Шапуи. *Кристаллография* **44**, 2 (1999).
- [30] В.И. Хитрова, В.В. Клечковская, З.Г. Пинскер. *Кристаллограф* **12**, 6, 1044 (1967).
- [31] K.D. Rogers. *Powder Diffraction* **8**, 240 (1993).
- [32] A. Gupta, A. Kumar, M.S. Hegde, U.V. Waghmare. *J. Chem. Phys.* **132**, 194702 (2010).