ОПИС СТРУКТУРИ ШПІНЕЛІ В КОНЦЕПЦІЇ НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ

Булеца Е.П., Горват Андріана А., Небола І.І.

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул.Волошина, 54

Опис структури шпінелі в концепції надпросторової симетрії проводиться шляхом введення додаткового *d*-вимірного простору V_d, структура базису якого узгоджується з структурою складного кристала. По знайденій сукупності модуляційних векторів у загальному випадку розв'язана система рівнянь відносно амплітуд модулюючих доданків функції масової модуляції. Конкретні розв'язки приведені для мінералу шпінелі.

До класу структур типу шпінелі відноситься цілий ряд речовин із хімічною формулою XY_2O_4. Серед них особливе місце займають кисневмісні та халькогенідні шпінелі, що мають своєрідне сполучення магнітних та електричних властивостей [1].

Концепція надпросторової симетрії дає можливість розглядати такі сполуки з єдиної точки зору. Так клас шпінелі можна віднести до сімейства з природною (*8ax8ax8a*)-надграткою [2]. В якості структури протокристала найбільш зручно вибрати ОЦК-гратку. Додатковий простір V_d представимо ГЦК-базисом. Отже, утворений (*3+3*)-вимірний простір матиме прямий та обернений базиси:

$a_1 = (-a, a, a, \frac{1}{4}b, -\frac{1}{4}b, -\frac{1}{4}b)$;

$a_2 = (a, -a, a, -\frac{1}{4}b, \frac{1}{4}b, -\frac{1}{4}b)$;

$a_3 = (a, a, -a, -\frac{1}{4}b, -\frac{1}{4}b, \frac{1}{4}b)$;

$a_4 = (0, 0, 0, 0, b, b)$;

$a_5 = (0, 0, 0, b, 0, b)$;

$a_6 = (0, 0, 0, b, b, 0)$;

$a_1^* = (0, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0)$;

$a_2^* = (\pi/a, 0, \pi/a, 0, 0, 0)$;

$a_3^* = (\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0, 0)$;

$a_4^* = (-\frac{1}{4}\pi/a, \frac{1}{4}\pi/a, \frac{1}{4}\pi/a, -\pi/b, \pi/b, \pi/b)$;

$a_5^* = (\frac{1}{4}\pi/a, -\frac{1}{4}\pi/a, \frac{1}{4}\pi/a, \pi/b, -\pi/b, \pi/b)$;

$a_6^* = (\frac{1}{4}\pi/a, \frac{1}{4}\pi/a, -\frac{1}{4}\pi/a, \pi/b, \pi/b, -\pi/b)$.

Легко переконатися в тому, що отриманий базис задовольняє нашій структурі. Дійсно, сума $4(a_1+a_2)$ дає вектор (*0, 0, 8a, 0, 0,-2b*), який можна задати як різницю (*0, 0, 8a, 0, 0, 0*) -(*0, 0, 0, 0, 0,-2b*), де останній є трансляцією як сума $a_4+a_5\square a_6$. Тому вектор (*0, 0, 8a, 0, 0, 0*) також є трансляцією. Аналогічно можемо отримати і вектори:

(0, 4a, 4a, 0, 0, 0),

(4a, 0, 4a, 0, 0, 0),

(4a, 4a, 0, 0, 0, 0),

що співпадають з трансляціями шпінельної структури у тривимірному просторі. (рис.1)

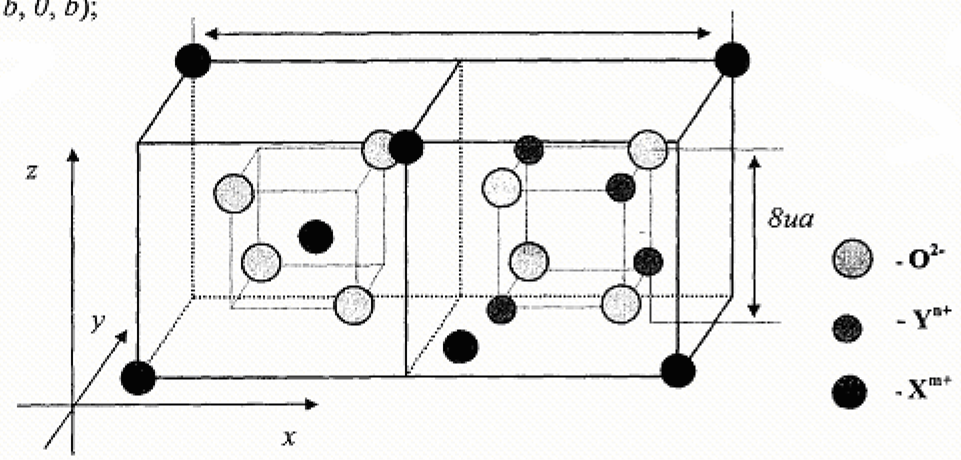

Рис. 1. 1/4 комірки Браве структури шпінелі.

Сукупність модуляційних векторів визначається лінійною комбінацією тривимірних компонент a_4^*, a_5^*, a_6^* оберненого базису:

$q_1 = (-\frac{3}{4}\,\pi/a,\ \frac{3}{4}\,\pi/a,\ \frac{3}{4}\,\pi/a)$;

$q_2 = (\frac{3}{4}\,\pi/a,\ -\frac{3}{4}\,\pi/a,\ \frac{3}{4}\,\pi/a)$;

$q_3 = (\frac{3}{4}\,\pi/a,\ \frac{3}{4}\,\pi/a,\ -\frac{3}{4}\,\pi/a)$,

Їх кількість в межах ЗБ ОЦК-гратки вказує на кількість вузлів, генерованих множиною векторів модуляції в елементарній комірці.

Вибраний базис задає сукупність 32-ох векторів, що співпадає з шпінельним варіантом.

Оскільки симетрія оберненої і прямої гратки однакова, то об'єднавши позиції атомів у елементарній комірці протокристала в орбіти, а вектори модуляції в зірки, дістанемо два розбиття однакового вигляду [3]. Повна сукупність охоплює 32 вектори модуляції, що розпадаються на 10 зірок, а множина 32-ох можливих позицій атомів – на 10 орбіт. (Див. таблицю 1).

Таблиця 1

№ орбіти (зірки)	Модуляційні вектори, об'єднані в зірки.	Позиції атомів, об'єднані в орбіти.
1	[0, 0, 0]	[0, 0, 0]
2	[π/a,0,0]	[4a, 0, 0]
3	[π/2a, π/2a, π/2a]	[2a, 2a, 2a]
4	[-π/2a,-π/2a,-π/2a]	[-2a, -2a, -2a]
5	[π/2a,0,0];[0,π/2a,0];[0,0, π/2a]; [-π/2a,0,0];[0,-π/2a,0];[0,0,-π/2a]	[2a, 0, 0];[0, 2a, 0]; [0, 0, 2a]; [-2a, 0, 0]; [0,-2a, 0];[0, 0,-2a]
6	[0,π/2a,π/2a];[π/2a,0,π/2a];[π/2a,π/2a,0]; [-π/2a,0,π/2a];[0,π/2a,-π/2a];[π/2a,-π/2a,0]	[2a, 2a, 0]; [2a, 0, 2a]; [0, 2a, 2a]; [2a,-2a, 0];[2a, 0,-2a];[2a, 0,-2a]
7	[π/4a,π/4a,π/4a];[-π/4a,-π/4a,π/4a] [-π/4a,π/4a,-π/4a] ; [π/4a,-π/4a,-π/4a]	[a, a, a]; [-a,-a, a]; [-a, a,-a];[a,-a,-a]
8	[-π/4a,-π/4a,-π/4a]; [π/4a,π/4a,-π/4a]; [π/4a,-π/4a,π/4a]; [-π/4a,π/4a,π/4a]	[-a,-a,-a]; [a, a,-a]; [a,-a, a]; [-a, a, a]
9	[¾π/a,¾π/a,¾π/a];[¾π/a,-¾π/a,-¾π/a] [-¾π/a,¾π/a,-¾π/a];[-¾π/a,-¾π/a,¾π/a]	[3a,3a,3a];[3a,-3a,-3a]; [-3a,3a,-3a];[-3a,-3a,3a]
10	[-¾π/a,-¾π/a,-¾π/a];[¾π/a,¾π/a,-¾π/a] [-¾π/a,¾π/a,¾π/a];[¾π/a,-¾π/a,¾π/a]	[-3a,-3a,-3a];[-3a,3a,3a]; [3a,-3a,3a];[3a,3a,-3a]

Це дозволяє записати систему рівнянь відносно амплітуд модулюючих доданків $\rho_l(q_l,\ b_l^*)$ функції масової модуляції.

$$M(n, \Delta n) = \sum_{j=1}^{32} \rho_j(q_j, b_j^*)\, e^{i(q_j n - b_j^* \Delta n)} ,$$

де вектори $(q_l,\ b_l^*)$ представляють собою лінійні комбінації a_4^*, a_5^*, a_6^* в межах ЗБ ОЦК-гратки [2]. З врахуванням розбиття по зіркам для трьохвимірної проекції структури маємо:

$$M(n,0) = \sum_{l=1}^{10} \rho_l(q_l, 0) \sum_{m=1}^{\text{по зірці.}} e^{i(q_{l_m} n)}$$

де $M(n, 0)$ – маса атома в позиції n; $(\Delta n=0)$

Закріплюючи за кожною орбітою іншу масу, запишемо систему у вигляді:

$M_1 = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + 6\rho_5 + 6\rho_6 + 4\rho_7 + 4\rho_8 + 4\rho_9 + 4\rho_{10}$;

$M_2 = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 + 6\rho_5 + 6\rho_6 - 4\rho_7 - 4\rho_8 - 4\rho_9 - 4\rho_{10}$;

$M_3 = \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 - 6\rho_5 + 6\rho_6 - 4i\rho_7 + 4i\rho_8 + 4i\rho_9 - 4i\rho_{10}$;

$M_4 = \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 - 6\rho_5 + 6\rho_6 + 4i\rho_7 - 4i\rho_8 - 4i\rho_9 + 4i\rho_{10}$;

$M_5 = \rho_1 + \rho_2 - \rho_3 - \rho_4 + 2\rho_5 - 2\rho$;

$M_6 = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4 - 2\rho_5 - 2\rho_6$;

$M_7 = \rho_1 - \rho_2 - i\rho_3 + i\rho_4 + \sqrt{2}\,[1-i]\rho_7 + \sqrt{2}\,[1+i]\rho_8 \square \sqrt{2}\,[1+i]\rho_9 - \sqrt{2}\,[1-i]\rho_{10}$;

$M_8 = \rho_1 - \rho_2 + i\rho_3 - i\rho_4 + \sqrt{2}\,[1+i]\rho_7 + \sqrt{2}\,[1-i]\rho_8 \square \sqrt{2}\,[1-i]\rho_9 - \sqrt{2}\,[1+i]\rho_{10}$;
$M_9 = \rho_1 - \rho_2 + i\rho_3 - i\rho_4 - \sqrt{2}\,[1+i]\rho_7 \square \sqrt{2}\,[1-i]\rho_8 + \sqrt{2}\,[1-i]\rho_9 + \sqrt{2}\,[1+i]\rho_{10}$;
$M_{10} = \rho_1 - \rho_2 - i\rho_3 + i\rho_4 - \sqrt{2}\,[1-i]\rho_7 - \sqrt{2}\,[1+i]\rho_8 + \sqrt{2}\,[1+i]\rho_9 + \sqrt{2}\,[1-i]\rho_{10}$.

Розв'язавши її отримаємо:

$32\rho_1 = M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + 6M_5 + 6M_6 + 4M_7 + 4M_8 + 4M_9 + 4M_{10}$;
$32\rho_2 = M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + 6M_5 + 6M_6 - 4M_7 - 4M_8 - 4M_9 - 4M_{10}$;
$32\rho_3 = M_1 + M_2 - M_3 - M_4 - 6M_5 + 6M_6 + 4iM_7 - 4iM_8 - 4iM_9 + 4iM_{10}$;
$32\rho_4 = M_1 + M_2 - M_3 - M_4 - 6M_5 + 6M_6 - 4iM_7 + 4iM_8 + 4iM_9 - 4iM_{10}$;
$32\rho_5 = M_1 + M_2 - M_3 - M_4 + 2M_5 - 2M_6$;
$32\rho_6 = M_1 + M_2 + M_3 + M_4 - 2M_5 - 2M_6$;
$32\rho_7 = M_1 - M_2 - iM_3 + iM_4 + \sqrt{2}\,[1+i]M_7 + \sqrt{2}\,[1-i]M_8 - \sqrt{2}\,[1-i]M_9 - \sqrt{2}\,[1+i]M_{10}$;
$32\rho_8 = M_1 - M_2 + iM_3 - iM_4 + \sqrt{2}\,[1-i]M_7 + \sqrt{2}\,[1+i]M_8 \square \sqrt{2}\,[1+i]M_9 - \sqrt{2}\,[1-i]M_{10}$;
$32\rho_9 = M_1 - M_2 - iM_3 + iM_4 - \sqrt{2}\,[1-i]M_7 - \sqrt{2}\,[1+i]M_8 + \sqrt{2}\,[1+i]M_9 + \sqrt{2}\,[1-i]M_{10}$;
$32\rho_{10} = M_1 - M_2 + iM_3 - iM_4 - \sqrt{2}\,[1+i]M_7 - \sqrt{2}\,[1-i]M_8 + \sqrt{2}\,[1-i]M_9 + \sqrt{2}\,[1+i]M_{10}$.

Наведений розв'язок задає бездефектну узагальнену структуру з хімічною формулою $VHEFC_6D_6A_4B_4K_4M_4$, а XY_2O_4 буде окремим випадком при $V=E=X$; $H=F=C=D=A=0$; $B=K=O$; $M=Y$.

Для того, щоб отримати амплітуди модуляційних функцій мінералу шпінелі підставимо: $M_1 = M_3 = M_{Mg}$; $M_2 = M_4 = M_5 = M_6 = M_7 = 0$; $M_8 = M_9 = M_O$; $M_{10} = M_{Al}$.

$\rho_1 = 1/32(2M_{Mg} + 8M_O + 4M_{Al})$;
$\rho_2 = 1/32(2M_{Mg} - 8M_O - 4M_{Al})$;
$\rho_3 = 1/32(-8iM_O + 4iM_{Al})$;
$\rho_4 = 1/32(-8iM_O - 4iM_{Al})$;
$\rho_5 = 0$;
$\rho_6 = 1/32(2\,M_{Mg})$;
$\rho_7 = 1/32([1-i]M_{Mg} \square \sqrt{2}\,[1+i]M_{Al})$;
$\rho_8 = 1/32([1+i]M_{Mg} \square \sqrt{2}\,[1+i]M_A)$;
$\rho_9 = 1/32([1-i]M_{Mg} + \sqrt{2}\,[1-i]M_A)$;
$\rho_{10} = 1/32([1+i]M_{Mg} + \sqrt{2}\,[1+i]M_A)$.

Розгляд і аналіз загальної системи рівнянь забезпечує також можливість опису в позиціях структури поряд з масовими і інших фізичних характеристик, таких як орієнтація спінового моменту, вектор зміщення. Це, в свою чергу, дозволяє досліджувати як зміну симетрії при різного роду фазових переходах, так і різні типи магнітних упорядкувань.

Явний вигляд масової модуляційної функції визначатиме структуру узагальненої динамічної матриці складного кристала, що дозволяє досліджувати специфіку фононних спектрів речовин класу шпінелі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. С.Крупичка, Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. т.2 (Мир,Москва,1976.).
2. И.И.Небола, А.Ф.Иваняс, В.Я.Киндрат, Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с (*saxsaxsa*)-сверхрешеткой,ФТТ, 35, 1852.(1993).
3. Ю.А.Изюмов, В.Е.Найш, Р.П Озеров, Нейтронография магнетиков. т.2. (Атомиздат, Москва, 1981).

SPINEL STRUCTURE DESCRIPTION BY SUPERSPACE SYMMETRY CONCEPT

E.P. Buletza, Andriana A. Horvat, I.I. Nebola

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin ,54

The spinel structure description by the superspace symmetry concept has been carried out the introduction the additional d-dimension spaces V_d whose the bases match with the complex crystal structure. By the finding set of the modulation vectors, the system of the equation has been solved with respect to the amplitudes of modulation additions of the mass modulation function. The concrete solutions have considered for the spinel.