

Посвящается памяти Н.В. Белова

БРАУНМИЛЛЕРИТЫ КАК ЧЛЕНЫ ЕДИНОГО ОД-СЕМЕЙСТВА С ДВУМЕРНЫМ БЕСПОРЯДКОМ: ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ, ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

© 2011 г. Е. Л. Белоконева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 10.08.2010 г.

В рамках ОД-теории выполнен тополого-симметричный анализ структур семейства браунмиллерита. В двух основных структурных типах с симметрией $Ibm2$ и $Pcmn$ выявлены двумерно-периодические блоки (“слои”) двух типов, один из которых обладает более высокой локальной симметрией, не свойственной второму слою и структурам в целом. Это определяет возможные вариации в расположении пар “слоев” и одномерный беспорядок, а также существование структур с максимальной степенью порядка, периодических и разупорядоченных. Симметричный анализ позволил выявить достаточно редкий случай присутствия второго направления разупорядочения (двумерный беспорядок). Описан закон строения семейства, позволяющий систематически предсказывать соразмерные модели структур в трехмерном пространстве без привлечения четвертого измерения. Рассмотрены соотношения структура–свойства.

Минерал браунмиллерит Ca_2FeAlO_5 назван по имени исследователя, синтезировавшего данное соединение в 1928 г. раньше его обнаружения в природе и давшего его первое структурное описание в пр. гр. $Imma$ [1]. Более позднее исследование выявило структуру с иной пр. гр. $Pcmn$ ($Pnma$) и затем вторую разновидность с пр. гр. $Ibm2$. Интерес к семейству браунмиллеритов проявился в последние годы с момента обнаружения для ряда составов эффекта колоссального магнитосопротивления, т.е. изменения на порядки сопротивления кристаллов в магнитном поле [2]. Так, исследование композиций в различных магнитных полях при понижении температуры от 300 до близких к 0 К [3] обнаружило их изменение в критической точке T_r от вещества-изолятора до вещества, обладающего металлической проводимостью. Поиск составов, обеспечивающих максимальную эффективность кристаллов данного семейства как успешных материалов, привел к расширению поля браунмиллеритов, обнаружению новых структур и эффектов разупорядочения для ряда представителей.

Наличие двух и более структурных разновидностей не редкость для минералов и синтетических соединений. В ряде случаев это связано с симметричными причинами и успешно объясняется в теории ОД-структур, опубликованной в полном виде в 1964 г. [4]. В структурах выделяются слои (в общем случае фрагменты различной формы) с собственной локальной симметрией

или частичной операцией симметрии (*Partial Operation*), обозначаемой λ -РО. Фундаментальным в данном тополого-симметричном анализе является рассмотрение соотношения порядков групп симметрии отдельно взятого слоя и пары слоев. Если имеется различие, т.е. порядок группы симметрии N одного слоя кратен и выше порядка группы симметрии F пары слоев, то возможны варианты в размещении второго слоя относительно первого в паре. Число вариантов определяется отношением $Z = N/F$. Иными словами завышенная симметрия (псевдосимметрия) слоя является основанием для не единственного способа составления пар слоев, т.е. структурного разнообразия. Среди структур семейства различаются структуры с максимальной степенью порядка (*Maximal Degree of Order*, MDO) в комбинациях пар слоев, а также структуры периодические, в которых имеется большее разнообразие в комбинациях слоев и соответственно более сложные структурные варианты. В случае нарушения периодичности в последовательностях слоев возникают разупорядоченные структуры. Для структур семейства обратная решетка, с одной стороны, имеет общие черты, а с другой – различие в параметрах и симметрии расположения рефлексов. Возможны также проявления диффузности тех или иных рефлексов в рядах решетки. Симметричные закономерности можно рассмотреть в структурах не только с одним, но и с двумя или даже тремя слоями.

Электронная дифракция разновидностей браунмиллеритов показала, что при сохранении ряда общих черт в расположении рефлексов обратных решеток наблюдаются вариации, а в некоторых случаях имеет место диффузность [5–7]. В работах также приведены изображения высокоразрешающей электронной микроскопии и дана их интерпретация в отношении того, какие структурные разновидности имеют место. Для объяснения структурных вариаций в [5] привлечен аппарат, который используется при исследовании модулированных структур с добавлением 4-го измерения. Однако все выведенные варианты оказались соразмерными. Все это указывает на то, что в семействе браунмиллеритов имеют место закономерности, характерные для OD-структур, которые могут быть описаны в трехмерном пространстве и которые позволяют наглядно вывести тополого-симметричную основу, определяющую строение семейства.

Структурный тип браунмиллерита — производный от перовскита, в котором в каждом втором октаэдрическом слое вдоль оси c вместо каждого октаэдра представлена его вырезка — тетраэдр [7] (представление октаэдра как совокупности из четырех тетраэдров, связанных по общему ребру, предложено как сфероидальный подход В.В. Бакакиным в конце 60-х гг.). Тетраэдры образуют цепочки, с которыми и связывают структурное разнообразие браунмиллеритов. В комментариях к рисунку цепочек, повторенному в ряде публикаций [5–7], отмечено, что цепочки бывают двух типов: R и L, т.е. правые и левые в симметричном отношении, и сказано, что они связаны зеркальным равенством или зеркальной плоскостью симметрии. Однако простое рассмотрение показывает, что “зеркала” нет. Анализ порядка-беспорядка структур группы высокотемпературных сверхпроводников, имеющих сходство с браунмиллеритами [8], на которые имеются ссылки, не годится напрямую для браунмиллеритов и также не вполне корректен с точки зрения симметрии. На стр. 317 [8] сказано, что R–L-трансформация цепочек в структурах сложных купратов обусловлена либо отражением в зеркальной плоскости m , перпендикулярной оси цепочки (которой нет в браунмиллеритах), и это справедливо, либо вращением на 180° вокруг оси c , что неверно (рис. 3 [8]). Основы теории симметрии говорят, что фундаментальными являются операции и элементы симметрии I рода, обеспечивающие конгруэнтное равенство или равенство вложения, правое-правое (оси симметрии), а также операции и элементы симметрии II рода, обеспечивающие энантиоморфное, правое-левое равенство (зеркальная плоскость, центр инверсии и, в общем, сложные оси симметрии). Таким образом, любое вращение на разрешенный в кристаллографии угол дает равенство вложения, но не меняет характер фигуры.

Операции инверсии в точке и зеркального отображения превращают правую фигуру в левую, однако они различны по своему действию и результату. Из рисунка двух цепочек браунмиллеритов очевидно, что цепочки связаны центром инверсии, т.е. симметрической операцией II рода, включающей поворот и отражение (зеркальная ось второго порядка). Данная симметричная трансформация цепочек из правой в левую не связана ни с дефектами по кислородам, ни со смещениями атомов в тетраэдрах [6], но приводит к их антипараллельному расположению (“смещению” атомов).

Рассмотрим подробнее три основные структурные разновидности, исследованные для браунмиллерита. В [9] приведена модель centrosymmetric структуры в пр. гр. $Pcmn$ (нестандартная установка пр. гр. $Pnma-D_{2h}^{16}$). В структуре полярной разновидности $Ibm2$ (нестандартная установка пр. гр. $Ima2-C_{2v}^{22}$), решенной достаточно давно, но более чем надежно ($R = 0.027$) [10], ориентация цепочек вдоль полярной оси c одинакова. Обе структурные разновидности обладают двумя одинаковыми типами “слоев” (двумерно-бесконечных структурных фрагментов): из октаэдров и тетраэдрических цепочек. Однако их взаимное расположение в структурах различно. Как это очевидно из рис. 1, каждая пара цепочек в полярной структуре имеет одинаковую ориентацию, связана поворотом и конгруэнтным равенством. В неполярной centrosymmetric модификации ориентация цепочек уже двоякая и цепочки связаны энантиоморфно (рис. 2). Основная причина наличия двух возможностей ориентаций цепочек и их различного симметричного равенства заключена в собственной симметрии слоя октаэдров L_1 , которая выше симметрии слоя тетраэдров L_2 и структуры в целом. Именно это и есть то симметричное основание, которое обеспечивает разнообразие структур браунмиллеритов. Рассмотрим симметрию слоев L_1 и L_2 . В пр. гр. $Ibm2$ (рис. 1) имеет место чередование плоскостей и осей по закону I -решетки $Ib(c)m(n)2(2)_1$. Симметрия λ -РО L_2 -слоя цепочек достаточно очевидна и отвечает полярной пр. гр. $Pcm2_1$: обе плоскости принадлежат слою и переходят в него из исходной группы структуры, так что скользящие элементы находятся в слое (рис. 1). Симметрия слоя октаэдров требует внимательного рассмотрения. Плоскости со скольжением n и c принадлежат слою октаэдров и переходят из исходной группы, так что скользящие компоненты снова обязательно лежат в слое, но вместо ожидаемой симметрии $Pcn2$ очевидно, что симметрия октаэдрического слоя выше. Рассмотрение слоя в различных ракурсах, в частности в проекциях bc и ac , показывает, что в нем имеется локальная зеркальная плоскость m_2 , перпендикулярная оси c , так что L_1 -слой

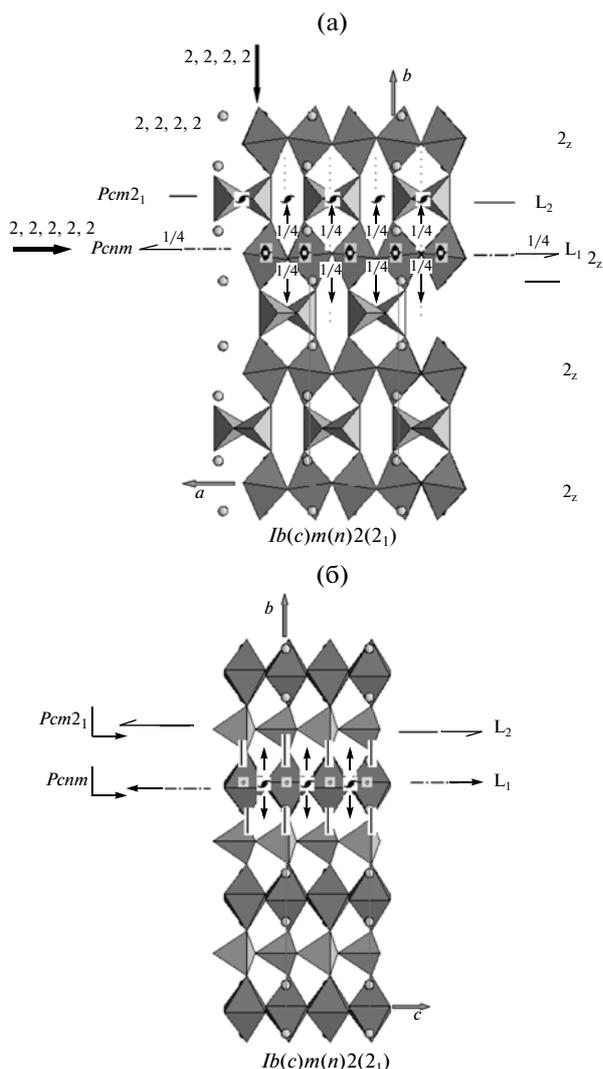


Рис. 1. Кристаллическая структура полярной модификации браунмиллерита (показаны октаэдры и тетраэдры, шары – атомы Са); обозначены слои L_1 , L_2 и их группы симметрии с элементами симметрии, черные стрелки – направления чередований размножающих элементов симметрии, рядом указаны сами элементы симметрии, проекция вдоль оси c (а) и вдоль оси a (б).

из октаэдров, связанных по вершинам в шахматном порядке, обладает собственной симметрией, отвечающей голоэдрической пр. гр. $Pcmm$ (элементы симметрии группы показаны на рис. 1). Подчеркнем, что зеркальная плоскость m_z отсутствует в слое цепочек L_2 . Таким образом, локальная симметрия λ -РО различна для двух типов слоев L_1 и L_2 в структурах. Различны соответственно и кратности групп: 8 для голоэдрии и 4 для гемиедрии. Симметрия пары слоев будет определяться слоем с наименьшей симметрией (принцип Кюри) и, согласно формуле Дорнбергер–Шифф [4], $Z = N/F = 8/4 = 2$, т.е. имеются два принципиальных варианта для составления пары

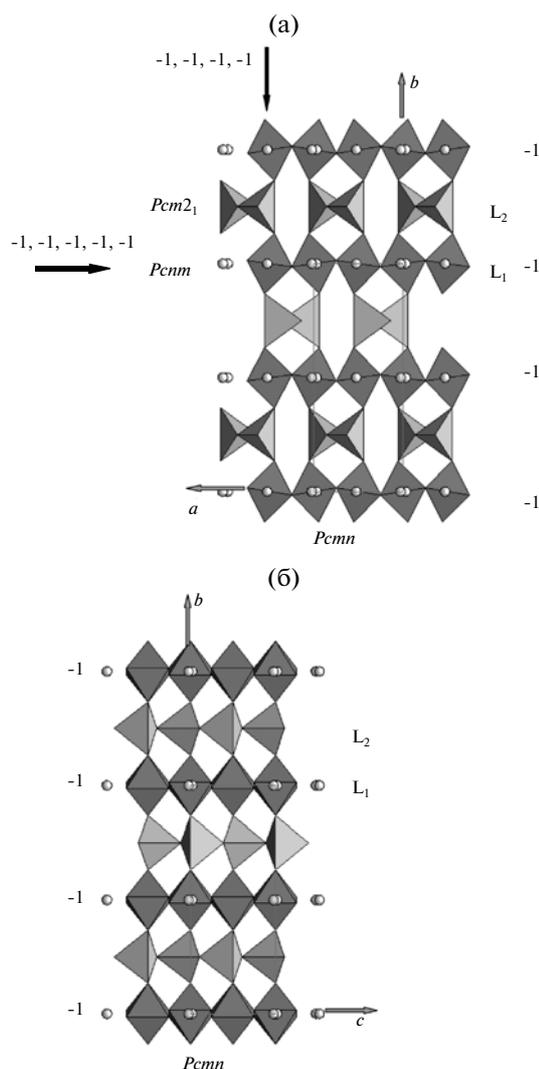


Рис. 2. Кристаллическая структура неполярной модификации браунмиллерита (показаны октаэдры и тетраэдры, шары – атомы Са); обозначены слои L_1 , L_2 и их группы симметрии с элементами симметрии, черные стрелки – направления чередований размножающих элементов симметрии, рядом указаны сами элементы симметрии, проекция вдоль оси c (а) и вдоль оси a (б).

слоев L_1 , L_2 или окружения более высокосимметричного слоя октаэдров слоями с более низкосимметричными полярными цепочками.

В λ -РО $Pcmm$ (слой L_1) имеются два макроэлемента симметрии: ось 2_z и центр инверсии -1 , которые принадлежат октаэдру (рис. 1а). Если сохранить поворотную ось как размножающий элемент симметрии σ -РО, действующий на слои L_2 (подгруппу группы симметрии λ -РО L_1) для образования тройки $L_2L_1L_2'$, то слои L_2 , L_2' будут располагаться вокруг слоя L_1 с сохранением одинаковой ориентации конгруэнтно равных цепочек вдоль оси c и группа структуры будет полярной $Ibm2$. Если размножающим элементом симмет-

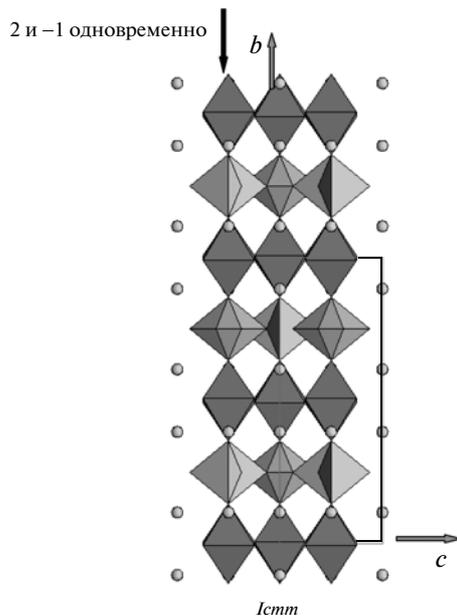
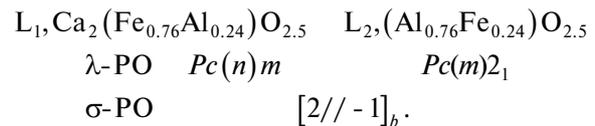


Рис. 3. Усредненная структура браунмиллерита с октаэдрами и тетраэдрами.

рии σ -РО сохранить центр инверсии (другую подгруппу группы симметрии λ -РО L_1), то получится centrosymmetric пр. гр. $Pcmm$ ($Pnma-D_{2h}^{16}$) с правыми и левыми энантиоморфно равными цепочками, поочередно противоположно ориентированными по оси c ; начало группы выбрано в центре инверсии в октаэдре. Чередование слоев цепочек разной или одинаковой ориентации в рассмотренных случаях происходит вдоль длинной оси b (рис. 1 и 2) и отвечает так называемому направлению нарушенной периодичности, вдоль которого чередуются слои и размножающие элементы симметрии. Это направление показано вертикальной черной стрелкой на рис. 1а и 2а, а элементы симметрии подписаны рядом с ней и с каждым слоем L_1 . Отметим, что в этом направлении слои L_1, L_2 неполярны, структурные разновидности будут относиться к категории IV, согласно классификации ОД-теории для двух типов слоев. В обеих рассмотренных структурах сохраняется максимальный порядок в чередовании размножающих элементов симметрии (σ -РО) и только один вид пар слоев и троек, составленных либо по закону оси 2, либо по закону инверсии в точке -1 , поэтому две данные структуры, согласно ОД-теории, являются MDO1- и MDO2-политипами.

Способ описания в общем виде структур, образующих ОД-семейство, возможен через группой симметрии [4]. Для каждого слоя со своей формулой в первой строке группоида даются его частные операции симметрии λ -РО, во второй — частные σ -РО операции симметрии, связываю-

щие пары слоев и обуславливающие структурное разнообразие. Для обозначения λ -РО-слоев используется номенклатура пространственных групп, в которых в круглые скобки заключается элемент симметрии, отвечающий направлению нарушенной периодичности или чередования слоев. На этой позиции могут быть элементы симметрии со скольжением лишь в плоскости слоя, и в таком виде пространственные группы отвечают симметрии плоских групп. Для рассмотренных браунмиллеритов группой можно записать следующим образом:



Третья структура описана в пр. гр. $Imma$ и представляет собой разупорядоченный вариант или так называемую усредненную структуру, в которой присутствуют статистически заселенные тетраэдры (Al, Fe), соседствующие по грани и ребру, полученные одновременным действием и оси 2, и центра инверсии -1 (рис. 3).

Симметричные закономерности представляют собой универсальную характеристику и не зависят от конкретного класса соединений, будь то алюмоферриты кальция (браунмиллериты) или, например, бораты редких земель семейства хантитов $TRAl_3[BO_3]_4$. В семействе TR, Al-хантитов также обнаружены структурные разновидности, для которых были выделены два типа слоев различной симметрии, так что симметрия слоя октаэдров была вдвое выше, нежели симметрия слоя октаэдров и призм [11]. Размножающими элементами симметрии, как и для браунмиллеритов, могли быть либо поворотные оси 2, 2, 2 ..., которые давали тригональную структуру с полярной тригональной пр. гр. $R32$, либо центры инверсии $-1, -1, -1$..., которые давали структуру с centrosymmetric моноклинной пр. гр. $C2/c$ — два MDO-политипа.

Как уже упоминалось, в теории ОД-структур на основе полученных симметричных закономерностей можно предсказать серию периодических структур и указать направления возможного полного беспорядка. Для хантитов была обнаружена и исследована структура с пр. гр. $C2$, в которой вдоль направления чередования слоев размножающие элементы симметрии неоднородны и чередуются в порядке 2, $-1, -1$ Подобные структуры содержат разнородные пары (тройки и т.д.) слоев и имеют определенную степень беспорядка, однако обладают хоть и увеличенным по сравнению с MDO, но известным периодом идентичности вдоль направления нарушенной периодичности. Можно вывести все возможные структуры для последовательностей элементов 2, $-1, 2, -1$..., или 2, 2, $-1, \dots$, или 2, 2, $-1, -1$... с опре-

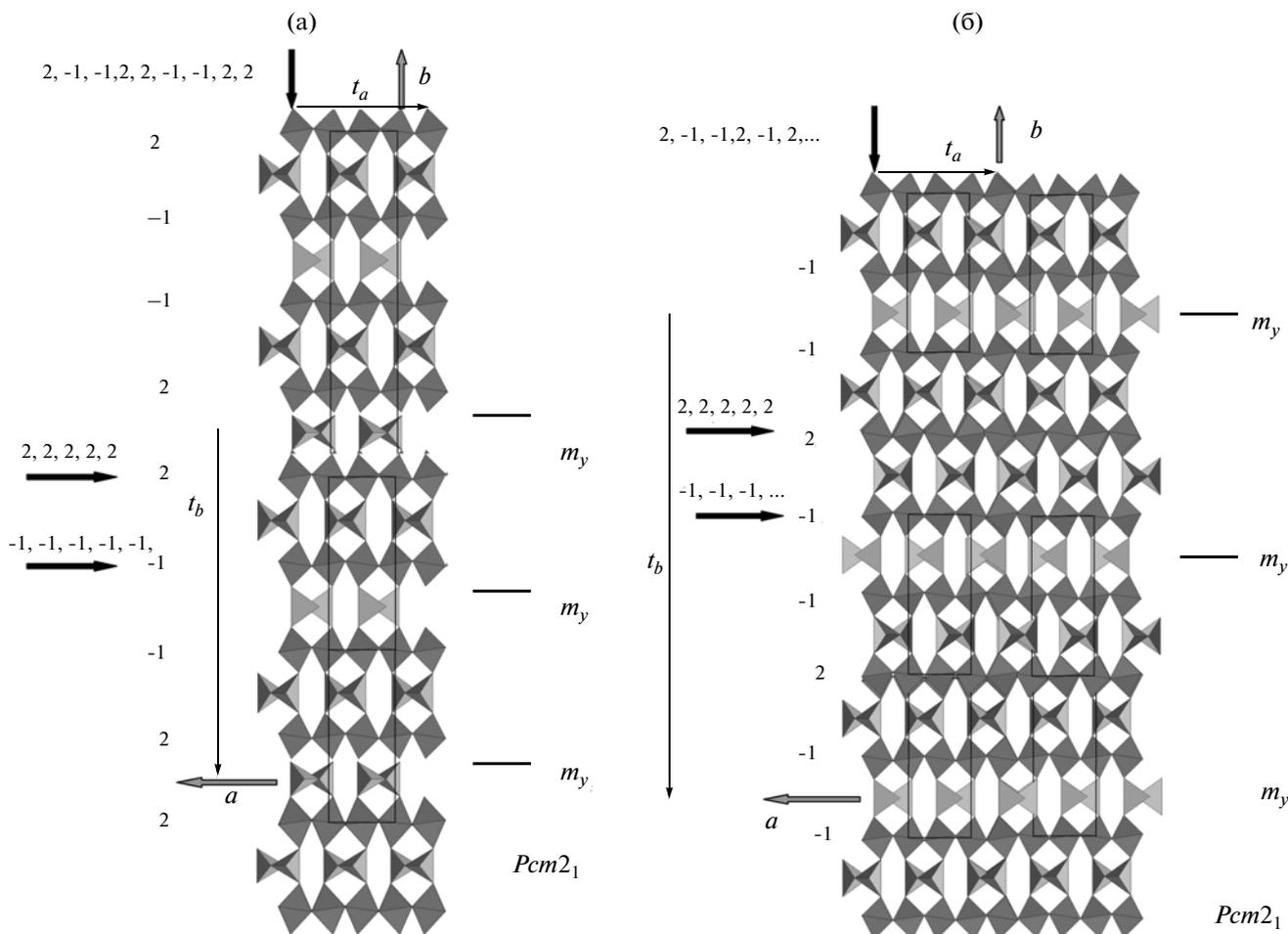


Рис. 4. Гипотетические периодические структуры семейства с одномерным беспорядком по оси b ; указаны порядки чередования размножающих операций по оси b -1, -1, 2, 2, -1, -1, ..., (а) или -1, -1, 2, -1, -1, 2, ... (б), по оси a 2, 2, 2, 2... или -1, -1, -1, ..., положения зеркальных плоскостей m_y , стрелкой показаны трансляции по оси b .

делением их ячеек, симметрии, пространственных групп и, если необходимо, координат атомов. Для семейства браунмиллерита также можно предсказать серию структур, в которых вдоль оси b размножающие элементы симметрии будут чередоваться различным образом. На рис. 4а дана структура, в которой чередование вдоль оси b отвечает закону -1, -1, 2, 2 Ее ячейка выводится достаточно легко на основании трансляций, а симметрия отвечает пр. гр. $Pcm2_1$. Если изменить порядок чередования размножающих элементов симметрии на -1, -1, 2, -1, -1, 2 ..., то такой вариант, показанный на рис. 4б с двойной трансляцией по оси a , будет иметь ту же пр. гр. $Pcm2_1$. Однако период идентичности вдоль оси b в этом случае уже не четыре тетраэдрических слоя, а шесть. Это следует также из порядка чередования приведенных элементов симметрии, которые, как буквенные символы, отражают периоды идентичности. Для политипов семейства браунмиллерита можно ввести аналоги символов Жданова, где число одинаковых операций дается арабской цифрой: для

первого случая это (22), для второго (21). Присутствие сколь угодно большой трансляции в расположении размножающих элементов симметрии и соответственно регистрируемого параметра b будет давать периодические структуры, а ее отсутствие (хаотическое расположение) даст одномерный беспорядок по b .

Для хантитов характерна разупорядоченность в одном направлении, в то время как в семействе браунмиллеритов таких направлений два. Это достаточно редкий случай структурных семейств. Удвоение периода c , отвечающего a в обозначениях осей в рассмотренных выше двух основных структурных типах и используемого далее, было тщательно изучено и доказано в [5, 6]. Оно отвечает чередованию элементов симметрии 2, -1 уже вдоль оси a , что вполне допустимо, так как каждый октаэдр имеет точечную подгруппу $2/m$, и действующими размножающими подгруппами, как уже говорилось, могут быть 2 и -1 не только по вертикали (из слоя в слой), но и по горизонтали (внутри слоя). Строго говоря, в данном случае

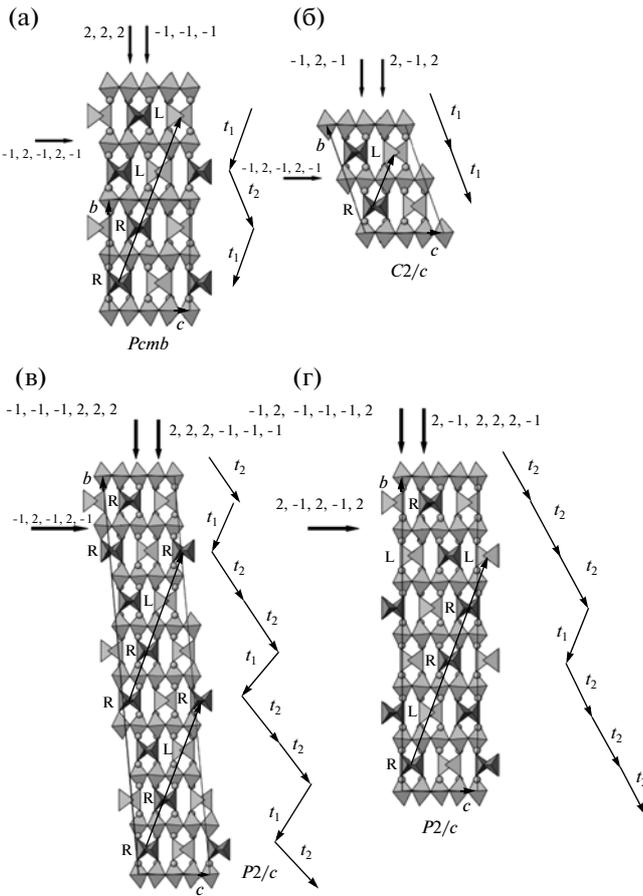


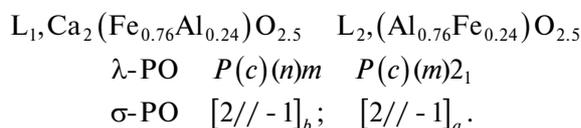
Рис. 5. Структурные разновидности браунмиллеритов из [5] с двумерным беспорядком по оси b и a , но с простейшим беспорядком по a в слое октаэдров $-1, 2, -1, 2 \dots$; симметричный беспорядок в двух направлениях указан черными стрелками, тонкими стрелками показаны вектора смещений слоев цепочек.

симметричным источником двумерного разнообразия становится бесконечный по оси c стержень из заполненных и пустых октаэдров. Рассмотрение структур со стержнями с использованием ОД-теории применяется редко и не всегда оправдано. В данном случае симметрия слоя и его топология (шахматный мотив) прямо обуславливают чередование размножающих элементов симметрии в двух перпендикулярных направлениях в плоскости слоя и объясняют двумерный беспорядок. Горизонтальные стрелки на рис. 1–4 для октаэдрических слоев L_1 снабжены σ -РО-элементами симметрии. Сохранение либо оси 2, либо центра инверсии обеспечивает однотипность цепочек и их одинаковую ориентацию в слое L_2 по оси c . Поэтому все рассмотренные выше структуры (рис. 1–4) относятся к группе с одномерным беспорядком по оси b – от слоя к слою. Однако если уже в слое октаэдров L_1 размножающие элементы симметрии будут чередоваться (например, $2, -1, 2, -1 \dots$), то результирующая струк-

тура будет относиться к новой подгруппе структур, в которых цепочки, как следствие, будут получать разную ориентацию в слое L_2 . При этом можно либо сохранять порядок чередования размножающих элементов симметрии по вертикали (по оси b), либо варьировать и его. Каждый из структурных вариантов в [5] отвечает сохранению простейшего закона чередования $2, -1, 2, -1 \dots$ по горизонтали при различном расположении размножающих центров и осей по вертикали. Основная структура $Sr_2Fe_2O_5$ (рис. 5а из [5] с добавленным симметричным анализом) отвечает случаю одномерного беспорядка, но уже по оси a с чередованием размножающих элементов симметрии в слое $-1, 2, -1, 2 \dots$. В вертикальном направлении от слоя к слою размножающие элементы симметрии сохраняются ($2, 2, 2 \dots$, чередующиеся с $-1, -1, -1 \dots$). Структура имеет ромбическую пр. гр. $Pcmb$. На рис. 6 в [5] изображены правая и левая конфигурации одной и той же структуры: ее два двойниковых индивида, что также подробно разбирается в ОД-теории. Если сфокусировать внимание на расположении в слоях цепочек одинаковой ориентации, то данную структуру можно охарактеризовать через смещения слоев, которые показаны стрелками справа. Поскольку речь идет о политипах – такой подход правомочен, однако он не вскрывает истинную причину разнообразия – симметрию фрагментов. Надо сказать, что подобная графика в виде иллюстрирующих векторов смещений издавна применяется в работах по ОД-структурам [12, 13]. Если добавить чередование по вертикали от слоя к слою в самом простом варианте $-1, 2, -1, 2 \dots$ при сохранении постоянного закона чередования в слое $-1, 2, -1, 2 \dots$, то такой структурный вариант отвечает представленному на рис. 5б, пр. гр. $C2/c$, рассмотренному в [5]. Два других более сложных варианта из [5] отвечают новым чередованиям по вертикали от слоя к слою при том же минимальном беспорядке в слое $-1, 2, -1, 2 \dots$ и даны на рис. 5в, 5г. С помощью высоко-разрешающей электронной микроскопии [5] подтверждено упорядочение слоев данного семейства с чередованием в слое $-1, 2, -1, 2 \dots$, отвечающее той или иной политипной разновидности. Как представляется, симметричный анализ позволяет наглядно выявить основной закон строения, управляющий политипией, а также систематически выводить все возможные варианты.

Остается последний, не рассмотренный еще случай, который может иметь место в структурах браунмиллеритов, когда оба варианта беспорядка (как по оси b , так и по оси a) будут иметь место в кристаллах. Этот случай отвечает наибольшему разупорядочению и, скорее всего, большому числу примеров реальных кристаллов, полученных при синтезе. Одна из таких структур дана на рис. 6: в ней имеет место разнообразное чередование размножающих элементов симметрии и по a ,

и по *b*: вдоль оси *b* от слоя к слою чередование элементов симметрии -1, -1, 2, 2, -1, -1... (22). В слое порядок 2, 2, 2, 2, -1, -1, -1, -1, 2, 2, 2, 2... (44). Несмотря на видимую сложность, четность элементов симметрии приводит к итоговой ромбической голоэдрической группе *Pcma*. На рис. 6 показаны наиболее важные элементы симметрии (зеркальные плоскости, центры инверсии) в предсказанной структуре. На всех рисунках гипотетических структур стрелками указаны трансляции, определяющие ячейки. Можно рассмотреть и более сложные способы чередования, вывести трансляции, ячейки и пространственные группы. Новые варианты также найдут подтверждение на снимках HRTEM для тех случаев, которые не объясняются описанными ранее. Новый более высокий ранг беспорядка должен быть охарактеризован группоидом, в котором есть два направления нарушенной периодичности: по оси *a* и по оси *b*:



Во всех рассмотренных структурах переходы от одного к другому варианту будут сопровождаться небольшими структурными изменениями. Известно, что практически все превращения типа порядок-беспорядок относятся к фазовым превращениям второго рода (магнитные, сегнетоэлектрические и др.), мало отличающимся энергетически. Для случая хантитов [11] сложность политипа прямо коррелирует с температурой образования соответствующей фазы, так что максимально упорядоченная и максимально симметричная *R32* – самая низкотемпературная, а периодическая структура *C2* – самая высокотемпературная. На упорядоченность также напрямую влияет скорость охлаждения при кристаллизации. Так, в случае закалки хантитов были получены сосуществующие и упорядоченная *R32*, и разупорядоченная структуры [11]. Данные общие законы справедливы и для браунмиллеритов, хотя немалую роль играет и химический состав образцов, который различается в разновидностях браунмиллеритов. Что касается получения несоизмеримых представителей (ссылки на соответствующие работы даны в [5]), это может объясняться тем, что при заметной разупорядоченности (выше, чем на рис. 6) кристаллы будут иметь дефектные зоны и будут аперриодическими. Большинство таких структур, обладающих заметным беспорядком, термодинамически неустойчивы и могут образоваться при высоких температурах, высоких скоростях охлаждения или закалках кристаллов. При полной хаотичности в последовательности операций параметр вдоль чередования слоев и внутри слоя станет бесконечно большим, т.е. структура будет разупорядоченной и по оси *b*, и по оси *a*(*c*).

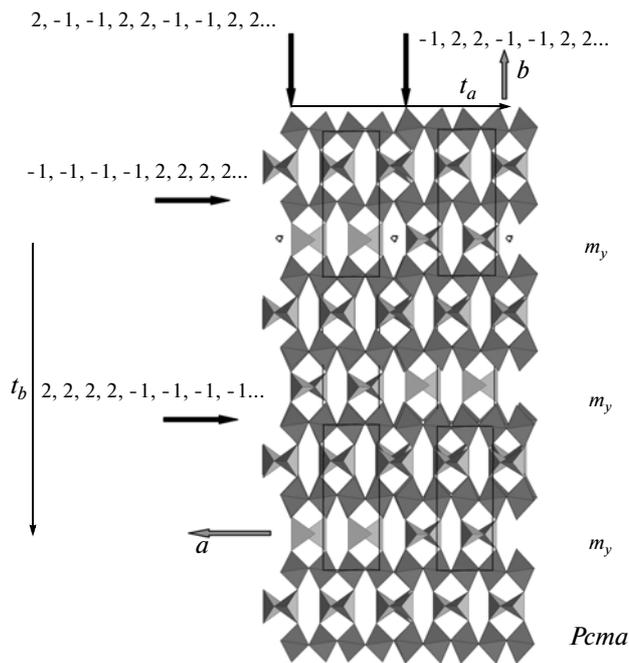


Рис. 6. Гипотетическая периодическая структура со сложным беспорядком в двух направлениях, указанных черными стрелками: по оси *b* -1, -1, 2, 2, ... и по оси *a* 2, 2, 2, 2, -1, -1, -1, -1, 2, 2, 2, 2.....

Рассматривая вопрос связи строения браунмиллеритов с их свойствами, отметим, что цепочки в рассмотренных структурах сами по себе полярны вдоль направления одномерной бесконечности, и ионы в тетраэдрах могут иметь нескомпенсированные диполи противоположной ориентации для того или иного типа цепочек: *R* или *L*. Для подсемейства (рассмотренного в [5] и детально с симметричным анализом здесь) все диполи в слоях скомпенсированы, так как количество цепочек *R* или *L* одинаково, и суммарный момент не может возникнуть при любом чередовании слоев. При условии преобладания цепочек той или иной ориентации в слое (беспорядок по оси *a*) или в структуре в целом за счет беспорядка по оси *b* (от слоя к слою) может возникать суммарный нескомпенсированный диполь. Для структур, показанных на рис. 4, такой дипольный момент имеется за счет разницы в чередовании симметрических операций и результирующего характера слоев, и должен быть сильнее выражен для структуры на рис. 4а. В структуре на рис. 6 дипольные моменты в одном из слоев цепочек скомпенсированы, а в другом – нескомпенсированы, поэтому имеется суммарный момент. Механизм упорядочения в слоях или между слоями (рис. 6), например, при охлаждении кристаллов, может создавать достаточно разупорядоченные кристаллы, имеющие локальные области наноразмеров с одинаковой ориентацией диполей (це-

почек) наподобие ферромагнитных зон (полярный прототип). Строго симметричное чередование диполей (цепочек) с противоположной ориентацией (центросимметричный прототип или структуры подсемейства $Sr_2Fe_2O_5$) вызывает аналогии с антиферромагнитным упорядочением.

Можно заключить, что симметрично-топологический анализ ОД-теории Дорнбергер-Шифф предоставляет большие возможности для объяснения закономерностей строения и предсказания структур и свойств, в том числе в семействе браунмиллеритов. Используется направленный выбор вариантов на основе симметрии – фундаментального понятия кристаллографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mineralogical Tables. IX Edition. 2001 / Eds. Strunz H., Nickel E.H. Stuttgart. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
2. *Абакумов А.М., Розова М.Г., Антипов Е.В.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 847.
3. *Juhong M., Songliu Y., Guangming R. et al.* // J. Rare Earth. 2007. V. 25. P. 204.
4. *Dornberger-Schiff K.* // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. B. 3. S. 2.
5. *D'Hondt H., Abakumov A.M., Hadermann J. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 7188.
6. *Abakumov A.M., Alekseeva A.M., Rozova M.G. et al.* // J. Solid State Chem. 2003. V. 174. P. 319.
7. *Abakumov A.M., Kalyuzhnaya A.S., Rozova M.G. et al.* // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 801.
8. *Krekels T., Milat O., Van Tendeloo G.* // J. Solid State Chem. 1993. V. 105. P. 313.
9. *Bertaut F., Blum P., Sagniers A.* // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 149.
10. *Colvill A.A., Geller S.* // Acta Cryst. B. 1971. V. 27. P. 2311.
11. *Белоконева Е.Л., Тимченко Т.И.* // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 1118.
12. *Merlino S.* // Per. Mineral. 1990. V. 59. P. 69.
13. *Белоконева Е.Л., Корчемкина Т.А., Димитрова О.В.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 955.