

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Физический факультет

Кафедра кристаллографии и экспериментальной физики

На правах рукописи

УДК 548.1, 548.736

СОМОВ НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

**РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕДОРОВСКОЙ
ПСЕВДОСИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н. Е.В. Чупрунов

Нижний Новгород 2011

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПСЕВДОСИММЕТРИЯ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ	11
§ 1.1. Симметрия и псевдосимметрия атомных структур кристаллов.....	11
§ 1.2. Псевдосимметрия и физические свойства кристаллов	15
§ 1.3. О методах количественного описания псевдосимметричных кристаллов.....	18
§ 1.4. О количественном критерии псевдосимметричности атомных структур кристаллов	22
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ.....	26
§ 2.1. Некоторые свойства степени инвариантности функции электронной плотности.....	26
§ 2.2. Операторы преобразования кристаллического пространства, используемые при исследовании псевдосимметрии атомных структур кристаллов.....	29
§ 2.3. Новый алгоритм вычисления степени инвариантности функции электронной плотности кристалла	35
§ 2.4. Метод количественной оценки симметричности векторных полей в кристаллах.....	39
§ 2.5. Метод поиска псевдосимметрии заданного вида в атомной структуре кристалла.....	47
§ 2.6. Метод исследования псевдосимметрии атомных подрешеток кристаллов.....	51
§ 2.7. Применение методов быстрого преобразования Фурье при исследовании псевдосимметрии атомных структур кристаллов	53

§ 2.8. Методы исследования локальной псевдосимметрии в атомных структурах кристаллов.....	60
§ 2.9. О некоторых методах исследования псевдосимметрии биологических объектов.....	89
§ 2.10. Программный комплекс для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов.....	95
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ (η -r)-ДИАГРАММ.....	102
§ 3.1. Метод (η -r)-диаграмм.....	102
§ 3.2. Исследование трансляционной и инверсионной псевдосимметрии органических и элементоорганических кристаллов методом (η -r)-диаграмм.....	107
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СИММЕТРИЙНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА	121
§ 4.1. Рентгеноструктурное исследование атомных структур кристаллов кальций-ниобий-галлиевых гранатов, легированных ионами эрбия	121
§ 4.2. Исследование локальной псевдосимметрии позиций в разупорядоченных кристаллах КНГГ:Er ³⁺	136
§ 4.3. Статистика локальной псевдосимметрии позиций в кристаллах со структурным типом граната.....	141
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	148
ЛИТЕРАТУРА	151
ПРИЛОЖЕНИЕ I.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ II	168

ВВЕДЕНИЕ

Симметрия кристаллической структуры определяет спектр возможных физических свойств кристалла. Федоровской симметрией называется свойство системы геометрических или физических объектов быть инвариантной относительно одной из 230 пространственных групп симметрии [1]. Однако, еще на заре развития рентгеноструктурного анализа ученые столкнулись с таким свойством некоторых кристаллов, как псевдосимметрия. Псевдосимметричный кристалл интересен тем, что большая часть его атомной структуры инвариантна относительно некоторой надгруппы группы симметрии кристалла в целом. Дифракционная картина от псевдосимметричного кристалла может быть практически эквивалентной дифракционной картине от кристалла, симметрия которого описывается группой симметрии высокосимметричной части атомной структуры псевдосимметричного кристалла. Это может проявляться, например, в закономерных ослаблениях по интенсивности отдельных групп рефлексов или приводить к появлению дополнительной симметрии обратного пространства. Как следствие, анализ дифракционных картин от псевдосимметричных кристаллов, зачастую представляет собой нетривиальную задачу.

Псевдосимметрия кристаллов может существенно влиять на многие структурно зависимые физические свойства кристаллов: пьезоэффект, генерация второй оптической гармоники, флуоресценция редкоземельных ионов и т.д.

Описанные в данной работе методы количественной характеристики степени симметрии позволят формализовать изучение влияния симметрии и псевдосимметрии на физические свойства кристаллов. Предлагаемые подходы могут быть полезным при решении ряда проблем современного материаловедения, кристаллохимического описания и сравнения атомных структур.

К настоящему моменту времени синтезировано и продолжает синтезироваться огромное количество органических, металлоорганических, комплексных и неорганических кристаллов. В результате накапливается колоссальный массив структурных данных. Однако, для большинства новых соединений не производилось всестороннее исследование их физических свойств. С другой стороны, развитие современной науки и техники требует все новых и новых материалов с заданными физическими свойствами. Следовательно, необходимо развивать теоретические методы (задача «структура – свойства»), позволяющие по структурным данным, хотя бы с некоторой вероятностью, прогнозировать спектр возможных физических свойств кристаллов. Это позволит, опираясь на структурные данные кристаллов, производить предварительный отбор кристаллов, которым потенциально может быть присуще необходимое физическое свойство.

Данная задача имеет два принципиально разных подхода решения. Первый заключается в решении квантово-механических уравнений для исследуемого кристалла. Данный подход, несомненно, даст наиболее полный и точный спектр физических свойств кристалла, но в настоящее время строгое решение проблемы «структура - свойства» этим методом является весьма трудоемкой задачей по причине значительных вычислительных затрат.

Второй подход заключается в поиске характеристик атомных структур кристаллов, коррелирующих с некоторыми физическими свойствами кристаллов. Исследование таких характеристик и установление корреляции «характеристика – свойство» позволит получить эффективный метод анализа определенных свойств кристалла по информации о его атомной структуре. Одной из таких характеристик является псевдосимметрия.

В настоящее время уже накоплен определенный опыт в исследовании влияния псевдосимметрии атомных структур кристаллов на некоторые физические, структурно зависимые свойства [1 - 13]. Ряд исследователей, используя данные о псевдосимметрии атомных структур, ищут кристаллы,

в которых потенциально возможностью фазовые переходы второго рода. Данные о псевдосимметрии атомных структур кристаллов применяются для ревизии структурных данных, помещенных в различные базы структурных данных.

Несмотря на ведущиеся работы, данная область физики твердого тела является еще недостаточно исследованной. В связи с этим возникает множество вопросов, некоторые из которых приведены далее. Как количественно однозначно описать псевдосимметричный кристалл? Какие структурные особенности кристаллов приводят к появлению псевдосимметрии кристалла? И, наконец, каков процент кристаллов, от общего числа известных, составляют псевдосимметричные кристаллы? Попытке ответить на эти и некоторые другие вопросы, связанные с псевдосимметрией атомных структур кристаллов посвящена данная работа.

Цели работы:

1. Разработка новых методов исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов.
2. Разработка метода классификации атомных структур кристаллов по их псевдосимметрическим особенностям. Исследование симметричных особенностей атомных структур органических и элементоорганических кристаллов, приведенных в Кембриджском банке структурных данных.
3. Разработка метода расчета локальной псевдосимметрии позиций в упорядоченных и разупорядоченных кристаллах по литературным данным и данным рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна работы:

В работе описывается ряд оригинальных расчетных методов поиска, анализа и оценки степени симметричности атомной структуры кристаллов. В частности, два новых метода поиска положений элементов псевдосимметрии в кристаллах.

Предложен метод классификации псевдосимметричных особенностей атомных структур кристаллов на основе анализа (η - r)-диаграмм. Впервые исследована инверсионная и трансляционная псевдосимметрия кристаллов органических и элементоорганических соединений, приведенных в Кембриджском банке структурных данных.

Предложены методы исследования локальной псевдосимметрии позиций кристаллического пространства в упорядоченных и частично разупорядоченных кристаллах.

Методом рентгеноструктурного анализа при разных температурах исследовано строение четырех кристаллов кальций-ниобий-галлиевых гранатов (КНГГ), легированных ионами эрбия и четырех новых металлоорганических комплекса сурьмы $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$, $\text{Sb}_1\text{O}_1\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{52}$, $\text{Sb}_1\text{N}_1\text{O}_3\text{C}_{49}\text{H}_{62}$ и $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$, с целью апробации методов исследования локальной псевдосимметрии кристаллографических позиций.

Практическая значимость работы:

Разработанные методы оценки и анализа псевдосимметрии атомных структур кристаллов могут быть полезными в области кристаллохимического анализа неорганических, органических, элементоорганических кристаллов. Большинство предложенных методов и алгоритмов реализовано в виде программного обеспечения ЭВМ.

Приведенные в работе результаты систематического исследования псевдосимметрии методом (η - r)-диаграмм расширяют представление о механизмах возникновения и о частоте реализации трансляционной и инверсионной псевдосимметрии среди органических и металлоорганических кристаллов. Полученные результаты могут быть полезны в исследованиях, направленных на поиск псевдосимметричных кристаллов, в частности, на поиск кристаллов, для которых возможны фазовые переходы второго рода. Предложенный в работе метод (η - r)-диаграмм может быть применен к любым другим выборкам кристаллов.

Полученные рентгеноструктурные данные о структуре кристаллов КНГГ, в совокупности с проведенным симметричным анализом кристаллов данного семейства могут быть полезными при объяснении неоднородного уширения спектральных линий спектров поглощения и люминесценции этих кристаллов.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

1. Метод исследования псевдосимметричных особенностей атомных структур кристаллов, основанный на анализе (η - r)-диаграмм распределения степеней инвариантности электронной плотности кристаллов.

2. Из 211162 структур органических и элементоорганических кристаллов Кембриджского банка структурных данных 4.7% имеют степень инвариантности электронной плотности относительно псевдотрансляций выше 0.5. В 90% псевдосимметричных кристаллов псевдосимметрия обусловлена упорядочением нескольких правильных систем точек, в остальных – симметрично расположенной правильной системой «тяжелых» атомов.

3. Из 60708 нецентросимметричных органических и элементоорганических кристаллов Кембриджского банка структурных данных 20% имеют степень инвариантности электронной плотности относительно операций псевдоинверсии выше 0.5. В 18% псевдосимметричных кристаллов псевдосимметрия обусловлена специальным расположением «тяжелых» атомов.

4. Результаты уточнения атомных структур частично разупорядоченных кристаллов концентрационной серии кальций-ниобий-галлиевых гранатов, легированных ионами эрбия с гетеровалентным замещением катионов в структурах: $\text{Ca}_{2.84(2)}\text{Nb}_{1.71(18)}\text{Ga}_{2.92(2)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.84(1)}\text{Er}_{0.02(1)}]\text{Nb}_{1.81(1)}\text{Ga}_{2.89(1)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.70(1)}\text{Er}_{0.17(1)}]\text{Nb}_{1.8(1)}\text{Ga}_{3.16(1)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.67(12)}\text{Er}_{0.03(1)}]\text{Nb}_{1.87(11)}\text{Ga}_{2.84(13)}\text{O}_{12}$.

5. Для кристаллов кальций-ниобий-галлиевых гранатов, легированных ионами эрбия, характерна локальная псевдосимметрия атомного

окружения позиции 24с, заселенной ионами кальция и эрбия. Увеличение доли ионов эрбия до 12 ат.% приводит к монотонному снижению средней степени инвариантности электронной плотности кристаллов относительно операторов осей второго порядка группы D_{2d} от 0.94(1) до 0.84(1).

Апробация работы и публикации:

По материалам диссертации опубликовано 28 печатных работ, из них 16 статей, в том числе 9 – в ведущих рецензируемых российских и зарубежных журналах, 12 тезисов докладов на конференциях. Опубликовано 3 статьи в журнале «Journal of Organometallic Chemistry», 1 статья в журнале «Кристаллография» и 4 статьи в журнале «Вестник Нижегородского Государственного университета им. Н.И. Лобачевского», 1 статья в журнале «Журнал общей биологии», 6 статьи в сборниках научных трудов «Структура и свойства твердых тел» Изд-во Нижегородского Государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Результаты работы докладывались на следующих конференциях всероссийского и международного уровня: VI национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2007, г.Москва), VII национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ – НБИК 2009, г. Москва), научные чтения имени академика Н.В. Белова (2004 г., 2005г., 2006г.) международная конференция «Singles crystals and their application in the XXI century-2004» (г. Александров), XV Международное Совещание по Рентгенографии и Кристаллохимии Минералов (2003 г., г. С. Петербург), межрегиональная/всероссийская научная школа для студентов и аспирантов (МНШ/ВНШ г.Саранск, 2002-2006 гг.).

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики (КЭФ) физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ).

Кристаллы кальций-ниобий-галлиевых гранатов были предоставлены Н.А. Еськовым (Института общей физики имени А. М. Прохорова).

Кристаллы металлоорганических комплексов сурьмы были предоставлены Поддельским А.И. (институт металлорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН).

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. проф. Е.В. Чупрунову.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. М.А. Фаддееву, к.ф.-м.н. В.А. Иванову, к.ф.-м.н. М.О. Марычеву, к.ф.-м.н. Е.В. Алексеєву, д.х.н. Е.Л. Белоконевой за ценное обсуждение результатов данной диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ПСЕВДОСИММЕТРИЯ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

§ 1.1. СИММЕТРИЯ И ПСЕВДОСИММЕТРИЯ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Симметрия - это свойство системы геометрических или физических объектов быть инвариантной относительно некоторой группы преобразований пространства. Симметрия является главной геометрической характеристикой кристалла [1]. Однако информация о федоровской симметрии [14] атомной структуры кристалла как целого не всегда является исчерпывающей. Атомная структура некоторых кристаллов имеет более сложное строение, обусловленное наличием в кристалле атомного фрагмента, симметрия которого выше симметрии рассматриваемого кристалла в целом. Кристаллы, атомная структура которых большей частью инвариантна относительно некоторой надгруппы группы симметрии кристалла как целого, принято называть псевдосимметричными, а само свойство — псевдосимметрией [1].

Псевдосимметрию, в общем случае, можно определить как свойство системы геометрических или физических объектов, большая часть которых инвариантна относительно надгруппы преобразований T группы симметрии системы в целом G . Если группа G и ее надгруппа T являются федоровскими группами симметрии, то такую псевдосимметрию называют федоровской [1]. В данной работе рассматривается только федоровская псевдосимметрия, для удобства изложения и сокращения текста в ряде случаев вместо термина *федоровская псевдосимметрия* будет употребляться просто термин *псевдосимметрия*.

Группа T может быть представлена как объединение смежных классов по ее подгруппе G . Разложение группы T на левые смежные классы по группе G имеет следующий вид:

$$T = G \cup t_1 G \cup t_2 G \cup \dots \quad (1.1.1)$$

Здесь элементы $t_1, t_2, \dots$ принадлежат группе T , но не принадлежат группе G ($t_i \in T \setminus G$), и представляют собой операторы, относительно которых инвариантен высокосимметричный фрагмент атомной структуры кристалла.

Важность исследования псевдосимметрических особенностей атомных структур кристаллов отмечалась многими известными исследователями. Например, М. Бюргер писал о широкой распространенности псевдосимметрии среди неорганических кристаллов построенных на базе плотнейших упаковок [15]. П.М. Зоркий также отмечал в своих работах частую встречаемость сверхсимметрии в молекулярных кристаллах и обращал внимание, что данный факт требует тщательного исследования [16].

На основе ряда работ, проведенных проф. Е.В. Чупруновым, можно выделить следующие формы повышения симметрии в атомных структурах кристаллов [1,17]:

1. Наличие специальных (псевдосимметричных) параметров элементарной ячейки кристалла. Например, кристалл моноклинной сингонии описывается ячейкой, угол моноклинности которой близок к прямому. В этом случае следует говорить о псевдоромбичности элементарной ячейки такого кристалла. Аналогично можно определить псевдомоноклинность, псевдотетрагональность, псевдогексагональность и псевдокубичность. Кристаллы, в которых наблюдаются такие механизмы повышения симметрии, очень интересны тем, что группа и надгруппа симметрии относятся к разным сингониям. Например, кристалл сегнетовой соли, испытывает два фазовых перехода второго рода, при температуре $T=213\text{K}$ описывается ромбической пространственной группой $P2_12_12$ ($a=11.880(3) \text{ \AA}$; $b=14.298(3) \text{ \AA}$; $c=6.216(2) \text{ \AA}$). При повышении температуры до $T=274\text{K}$ сим-

метрия кристалла понижается до моноклинной $P2_1$ ($a=11.869(3)$ Å; $b=14.316(8)$ Å; $c=6.223(3)$ Å; $\alpha=89.26(4)^\circ$), дальнейшее повышение температуры до $T=323\text{K}$ приводит к повышению симметрии атомной структуры кристалла сегнетовой соли до ромбической $P2_12_12$ ($a=11.924(3)$ Å; $b=14.298(3)$ Å; $c=6.230(2)$ Å) [18]. Кристалл сегнетовой соли в моноклинной фазе является псевдоромбическим. В диссертационной работе М.Р. Катковой приводятся распределения ромбических органических и элементоорганических кристаллов по степеням кубичности и тетрагональности [19]. Установлено, что псевдотетрагональность имеет довольно широкую распространенность в мире кристаллов. Для 18% исследованных ромбических кристаллов отклонение параметров элементарной ячейки от тетрагональной составляло не более 5%.

2. Наличие в атомной структуре симметрично расположенной группировки «тяжелых» атомов. Многие физические свойства кристалла определяются видом его электронной плотности. Например, на физические свойства кристалла может повлиять наличие в кристалле группировки «тяжелых» атомов, определяющих большую часть электронной плотности, и имеющих более высокую симметрию по сравнению с группой симметрии кристалла в целом. В свою очередь, такая группировка «тяжелых» атомов может образоваться вследствие нескольких причин. Во-первых, случайное заселение симметрично расположенных правильных систем точек. «Тяжелые» атомы заселяют совокупность правильных систем точек (ПСТ), которая в целом инвариантна относительно надгруппы группы симметрии кристалла в целом. Во-вторых, существуют, так называемые нехарактеристические правильные системы точек [1,14], симметрия которых отлична от симметрии пространственной группы. Если «тяжелый» атом заселяет частную позицию или как еще говорят «экстраординарную» [20,21] соответствующую нехарактеристической правильной системе точек, то симметрия образовавшейся группировки, как правило, оказывается выше симметрии кристалла в целом. Можно выделить, например, локаль-

но-центросимметричные группы [22], каждая ПСТ которых центросимметрична, в то время как атомная структура кристалла в целом описывается нецентросимметричной группой симметрии.

§ 1.2. ПСЕВДОСИММЕТРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Псевдосимметрия кристалла может существенно повлиять на весь набор его физических свойств. Дифракционные картины от псевдосимметричных кристаллов характеризуются повышенной симметрией обратного пространства по сравнению с картинами от непсевдосимметричных кристаллов описываемых той же пространственной группой симметрии. Псевдосимметричность кристалла также может проявляться в закономерном ослаблении отдельных групп рефлексов дифракционной картины [23]. На практике же это часто оборачивается серьезными сложностями, связанными с трудностью решения атомной структуры кристалла традиционными методами [15]. Основная проблема, возникающая при рентгеноструктурном исследовании псевдосимметричных кристаллов, связана трудностями определения фаз слабых сверхструктурных рефлексов.

Одним из методов решения структур псевдосимметричных кристаллов является метод ключевых смещений, предложенных Ито [24]. Однако данный метод применим лишь в случае небольшого числа варьируемых параметров [25].

Согласно закону Фриделя, дифракционная картина любого кристалла должна быть центросимметричной [26, 27]. Это приводит к тому, что нет абсолютно надежного способа определения центросимметричности кристалла. Исследователи на начальном этапе расшифровки атомной структуры кристалла анализируют, так называемую, E-статистику [26]. Но такой анализ не всегда позволяет однозначно сказать, центросимметрична атомная структура кристалла или нет. Это приводит к тому, что в широко известных базах данных атомных структур кристаллов (CCDC и ICSD) [28] встречаются кристаллы с заниженной группой пространственной симметрии. Ряд авторов на основе анализа псевдосимметрии кристаллов разрабо-

тал методы ревизии результатов расшифровок атомных структур кристаллов [7].

На основе количественных оценок псевдосимметричности кристаллов М.Р. Катковой с соавторами был предложен метод классификации структур и структурных типов [19]. Предложенный метод был успешно применен для классификации кристаллов, принадлежащих к структурным типам сфалерита, вюрцита и брусита.

Одним из распространенных видов псевдосимметрии является трансляционная псевдосимметрия[15]. В работах [19, 29] разработан и апробирован метод поиска сверхрешеток при помощи функционала степени инвариантности электронной плотности [1]. Приводятся результаты поиска сверхрешеток в кристаллах структурных типов каменной соли, пирротина, хлорида цезия, халькопирита, перовскита, рутила, пирита, марказита, шпинели.

К настоящему моменту времени известен ряд работ, посвященных исследованиям корреляция между величиной степени инвариантности электронной плотности кристалла и некоторыми структурно зависимыми физическими свойствами кристаллов [2-6, 8, 10, 12]. В работах [2, 30] показано, что максимальные значения пирoeлектрических коэффициентов для кристаллов возможны при наивысшей степени инвариантности электронной плотности относительно операции центра инверсии ($\eta_{\text{T}}[\rho(\vec{r})] \approx 1$).

Взаимосвязь структурных особенностей кристаллов и их нелинейно оптических свойств рассматривалась в работах [13, 30], где теоретически было показано, что амплитуда второй оптической гармоники должна зависеть от величины ацентричных искажений функции потенциальной энергии в кристалле. Для кристаллов семейства КТР установлено монотонное уменьшение квадратичной нелинейной восприимчивости (при $\eta_{\text{T}}[\varphi(\vec{r})] > 0.7$) с ростом центросимметричности электрического потенциала по корневому закону $\chi_{2\omega} \sim \sqrt{1 - \eta_{\text{T}}[\varphi(\vec{r})]}$.

Псевдосимметричный кристалл, в отдельных случаях, может быть представлен как искаженный симметричный. При фазовых переходах второго рода происходит малое искажение атомной структуры кристалла, которое Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем было предложено описывать параметром порядка [31]. Величина степени инвариантности электронной плотности кристалла может выступить в качестве количественной характеристики параметра порядка. В диссертационной работе Иванова В.А. [30] подробно излагаются теоретические основы состоятельности такого подхода, кроме того, приводятся результаты поиска кристаллов, в которых возможны фазовые переходы второго рода среди неорганических и металлоорганических кристаллов [30]. Основываясь на этом положении, но, используя метод атомных смещений (см. §1.3), ряд авторов так же осуществлял поиск структур с потенциально возможными фазовыми переходами второго рода среди псевдосимметричных кристаллов [4-6, 8, 10]. Авторами этих работ было предложено в качестве параметра порядка взять величину смещения атомов, которое возникает вследствие перехода атомной структуры кристалла из высокосимметричного в низкосимметричное (псевдосимметричное) состояние вследствие фазового перехода второго рода. Авторами данных работ предложен метод определения температуры фазового перехода по величине смещения атомов.

§ 1.3. О МЕТОДАХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПИСАНИЯ ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Описание псевдосимметрии атомных структур кристаллов требует введения некоторой количественной, численной характеристики описания симметрии кристалла. К настоящему моменту разработано несколько методов количественного описания степени симметричности или инвариантности атомной структуры кристалла. Например, в ряде работ Зоркого П.М. и соавторов [32-34] предлагается для молекулярных кристаллов в качестве количественной характеристики псевдосимметричности кристалла использовать средние и максимальные расхождения в координатах атомов молекул. Очевидным недостатком данного подхода является ограниченность области его применения, как было сказано ранее, данный подход применим лишь к молекулярным кристаллам.

В работе [35] описывается метод количественного сравнения кристаллических структур. Приводятся примеры исследования атомных структур кристаллов и компьютерная программа, реализующая предложенный метод. Суть метода заключается в расчете величины степени сходства двух атомных структур G , заданных координатами атомов.

$$G = \left[1 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_i (\vec{r}_i - f(\vec{r}'_i))^2 \right]^{-1} \quad (1.3.1)$$

где $\vec{r}$ и $\vec{r}'$ радиус-векторы пары атомов сравниваемых структур, n число сравниваемых пар атомов, w_i весовой множитель, f – функция модификации координат атома. Модификация координат атомной структуры посредством функции f применяется, например, при исследовании деформационных воздействий на элементарную ячейку кристалла. Величина G положительно определена и принимает максимально возможное значение 1 в случае, если сравниваемые структуры идентичны в противном случае $0 < G < 1$.

Несколько другой подход для описания сходства полиморфных соединений TR_2WO_6 был предложен в работе [36]. Для определения меры сходства двух полиморфных соединений использовалось величина

$$G = \left(1 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\left(\sqrt{(\Delta_x a_i)^2 + (\Delta_y b_i)^2 + (\Delta_z c_i)^2} \right)^2}{a_0} \right)^{-1} \quad (1.3.2)$$

где n число базисных катионов в структуре, a_0 параметр флюоритовой субъчейки, $\Delta_x a_i$, $\Delta_y b_i$ и $\Delta_z c_i$ смещения атомов вдоль соответствующих координатных осей.

Кроме перечисленных методов количественных оценок симметричности или сходства атомных структур кристаллов в литературе приводиться довольно много. Однако в большинстве описанных в литературе методов есть один общий и существенный недостаток – узкая область применения. Как правило, описанные методы применимы лишь к определенному классу соединений. В настоящее время известны два метода, лишенные этого недостатка. Первый метод, рассматривает атомную структуру кристалла как суперпозицию точек каждая из которых отвечает определенному атому элементарной ячейки кристалла. Данный метод получил название метода атомных смещений.

Поиск псевдосимметрии атомной структуры кристалла в методе атомных смещений [6, 9-10] осуществляется согласно соотношению (1.1.1), т.е. когда надгруппа T является некоторой федоровской группой симметрии кристалла. Пусть атомная структура кристалла представляется в виде множества S_0 элементы которого – местоположения атомов исследуемой структуры, тогда действие операторов t_k на S_0 создаст дополнительные $n-1$ гипотетических структур $S_k = t_k S_0$, где n – мощность группы T , $k=2, \dots, n$. Если S_0 псевдосимметрична относительно пространственной группы T , тогда структуры S_k должны отличаться от S_0 лишь небольшими структурными отклонениями. Будем считать структуру псевдосимметричной относительно группы T , если для каждого атома l элементарной ячей-

ки $S_0, l=1, \dots, N$, и каждой операции симметрии t_k возможно найти соответствующий атом (того же химического элемента) в преобразованной структуре S_k такой, что расстояния $\Delta_{t\ k,l}^T$ между атомами в каждой паре не превышают предварительно выбранного *фактора толерантности* Δ_{tol} . В качестве количественного параметра отклонения S_0 от идеальной высокосимметричной структуры примем максимальное расстояние $\Delta_{max}^G = \max(\Delta_{t\ k,l}^T, k=2, \dots, n; l = 1, \dots, N)$. Величины атомных смещений, необходимые для получения высокосимметричной структуры из исходной вычисляются из вектора расстояний $\Delta_{t\ k,l}^T$ между парами атомов.

Например, в случае надгрупп с индексом 2 (т.е. в группе T есть только одна операция t_2 , отличная от единичной, входящая в разложение по смежным классам T), смещение d_l равно половине расстояния $\Delta_{t\ k,l}^T$ между парами атомов.

Данный подход подходит для исследования симметрии атомной структуры, представляемой в виде суперпозиции точек пространства отвечающих центрам масс атомов кристаллической структуры. Ряд авторов успешно применил этот метод для поиска по банкам структурных данных структур с потенциальной возможностью фазового перехода второго рода и поиска атомных структур с заниженной группой симметрии [7]. Однако представление атома в виде материальной точки является довольно грубым приближением и не применимо для ряда прикладных задач, например, такой подход не всегда способен выделить атомные структуры дающие псевдосимметричные рентгенодифракционные картины.

В работе [37], был предложен метод оценки степени симметричности, используя величину степени инвариантности функции электронной плотности (метод самосвертки функции электронной плотности кристалла):

$$\eta_t[\rho(\vec{r})] = \frac{\int_V \rho(\vec{r}) \rho(t\vec{r}) dV}{\int_V \rho^2(\vec{r}) dV}, \quad (1.3.3)$$

где $\rho(\vec{r})$ функция электронной плотности кристалла, интегрирование ведется по объему элементарной ячейки V . Функция электронной плотности непрерывна, неотрицательна и периодична во всём пространстве. В числителе дроби стоит свертка двух функций электронных плотностей, исходной и преобразованной относительно операции $\hat{t}$. Знаменатель дроби служит для нормировки значения функционала.

Функционал $\eta_t[\rho(\vec{r})]$ показывает, в какой степени вся функция $\rho(\vec{r})$ инвариантна относительно изометрической операции $\hat{t}$. Если функция электронной плотности кристалла полностью инвариантна относительно операции $\hat{t}$, т.е. если операция $\hat{t}$ является просто операцией симметрии кристаллической структуры, то функционал $\eta_t[\rho(\vec{r})]=1$. Если величина $\eta_t[\rho(\vec{r})]$ близка к нулю, то можно считать, что кристаллическая структура полностью асимметрична относительно данной операции.

С точки зрения физики данный подход наиболее логичен, т.к. симметрия функции электронной плотности эквивалентна симметрии кристалла, согласно теории твердого тела, пространственное распределение электронной плотности кристалла определяет важнейшие физические свойства кристалла: оптические, электрические и др. Кроме того, наиболее распространенными методами исследования атомной структуры кристалла являются методики, базирующиеся на дифракции рентгеновских лучей или электронов на электронной плотности кристалла.

§ 1.4. О КОЛИЧЕСТВЕННОМ КРИТЕРИИ ПСЕВДОСИММЕТРИЧНОСТИ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Как уже отмечалось, псевдосимметрия атомной структуры кристалла может оказывать существенное влияние на структурно зависимые физические свойства кристаллов. В связи с этим возникает вопрос о критерии псевдосимметричности атомной структуры кристалла. Какое значение должен иметь количественный эквивалент псевдосимметричности атомной структуры кристалла, при котором псевдосимметрия может заметно повлиять на физические свойства кристалла.

Хочется сразу заметить, что дать однозначный ответ на данный вопрос невозможно. На текущий момент времени известно несколько методов количественного описания псевдосимметричности кристалла (см. § 1.3). Численные характеристики симметричности атомных структур кристаллов, полученные этими методами, вообще говоря, нельзя сравнивать между собой, т.к. каждый метод описывает псевдосимметричный кристалл в рамках собственной модели (электронная плотность, смещение центров масс атомов и т.д.). Возможно лишь качественное сравнение результатов полученных различными методами описания псевдосимметричных кристаллов. Кроме того, различные физические свойства по-разному зависят от симметричных особенностей кристаллов.

В работе [8] производился поиск кристаллов, в которых потенциально возможны высокотемпературные фазовые переходы второго рода. Объектом исследования стали кристаллы неорганического банка структурных данных ICSD, описываемые пространственной группой симметрии $P2_12_12_1$. Оценка псевдосимметричности кристалла осуществлялась методом атомных смещений (см. § 1.3), рассматривалось повышение симметрии, вызванное появлением в кристалле центра псевдоинверсии, плоскости псевдосимметрии или псевдооси второго порядка. В качестве количественного

критерия псевдосимметричности кристалла брался параметр смещения Δz равный вектору смещения между координатами атомов исходной атомной структуры кристалла и преобразованной относительно группы симметрии описывающей высокосимметричную часть кристалла. Для псевдосимметричного кристалла, по мнению авторов [8] данный параметр Δz не должен превышать некоторого порогового значения равного $1\text{\AA}$. Пороговая величина $\Delta z = 1\text{\AA}$ авторами была вычислена из уравнения для температуры фазового перехода $T_c = C(\Delta z)^2$, где $C \approx 2.0 \times 10^4 \text{ K/\AA}^2$.

В работе [4] показано, что при поиске кристаллов, потенциальных сегнетоэлектриков, допустимо в качестве порогового значения Δz брать величину $1.25\text{\AA}$. Большинство неорганических кристаллов, которым свойственны фазовые переходы второго рода, характеризуются величинами Δz , лежащими в пределах от $0.15\text{\AA}$ до $0.5\text{\AA}$ [4].

В диссертационной работе М.Р. Катковой [19] теоретически обосновывается физический критерий степени инвариантности распределения электрического потенциала кристалла относительно операции трансляции. Псевдосимметричный кристалл представляется как одномерное периодическое распределение двух прямоугольных потенциальных барьеров разной высоты (модель Кронига-Пенни). Расположение и ширина потенциальных барьеров таково, что при равенстве их высот возникает трансляция равная половине трансляции элементарной ячейки кристалла. Варьируя соотношение высот потенциальных барьеров можно получать модельные кристаллы с произвольной степенью инвариантности потенциалов относительно операции трансляции. В [19], для модельного, одномерного кристалла проведено сопоставление результатов расчетов степени инвариантности потенциала относительно операции трансляции и электронного спектра полученного из решения одноэлектронного стационарного уравнения Шредингера для потенциала описанного вида. Установлено, что модельные структуры Кронига-Пенни имеющие степень трансляционной инвариантности распределения потенциала большую, чем $0.40(2)$, будут

иметь минизонный электронный спектр, следовательно, наличие такой псевдосимметрии в кристалле приводит к появлению свойств сверхрешетки [19].

Степень инвариантности электронной плотности кристалла относительно выбранного оператора симметрии всегда ниже, чем степень инвариантности распределения электрического потенциала [19]. Следовательно, кристаллы, характеризующиеся степенью инвариантности электронной плотности относительно операции псевдотрансляции $\eta_t[\rho(\vec{r})] > 0.4$, надежно будут проявлять физические свойства сверхрешеток.

В работе [38] авторами исследовалось влияние псевдосимметрии атомных структур кристаллов на симметрию обратного пространства. Исходный модельный кристалл в целом инвариантный относительно некоторой точечной группы симметрии G , подвергался последовательному искажению, приводящему к снижению степени инвариантности электронной плотности относительно операторов G . Одновременно с этим производился расчет степени инвариантности обратного пространства относительно тех же операторов симметрии [38]. В результате было установлено, что степень инвариантности обратного пространства относительно заданного оператора симметрии всегда выше аналогичной степени инвариантности электронной плотности псевдосимметричного кристалла. Степень инвариантности электронной плотности модельных кристаллов монотонно менялась в пределах от 0.5 до 1.0, величина степени инвариантности обратного пространства при этом вела себя аналогично, но характеризовалась более высокими значениями, лежащими в диапазоне от 0.7 до 1.0 [38]. Следовательно, наличие даже небольшой псевдосимметрии кристалла будет значимо влиять на симметрию обратного пространства.

На практике некоторыми авторами, исследующими псевдосимметрию атомных структур кристаллов при помощи степени инвариантности электронной плотности кристаллов, применяется более жесткий критерий псевдосимметричности кристалла. Псевдосимметричным кристаллом счи-

тается кристалл, степень инвариантности электронной плотности которого выше 0.5 ($\eta_q[\rho(\vec{r})] > 0.5$) [1, 11, 14, 19, 39]. Используя (1.3.3) этот критерий псевдосимметричности можно записать в следующем виде

$$\frac{\int_V \rho(\vec{r})\rho(\vec{q}\vec{r})dV}{\int_V (\rho(\vec{r}))^2 dV} > 0.5. \quad (1.4.1)$$

Преобразуем (1.4.1) следующим образом

$$\int_V \rho(\vec{r})\rho(\vec{q}\vec{r})dV > 0.5 \int_V (\rho(\vec{r}))^2 dV. \quad (1.4.2)$$

Согласно (1.4.2) кристалл считается псевдосимметричным, если свертка высокосимметричной части электронной плотности больше половины интеграла по всей квадратичной электронной плотности в элементарной ячейке кристалла [14].

Выбор такого критерия псевдосимметричности, согласно сказанному ранее, гарантирует заметное влияние псевдосимметрии на большинство физических свойств исследуемого кристалла.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

§ 2.1. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕПЕНИ ИНВАРИАНТНОСТИ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Рассмотрим некоторые симметричные свойства функционалов (1.3.3). Пусть как и раньше пространственная симметрия кристалла описывается пространственной группой G , а симметрия некоторого высокосимметричного фрагмента группой T . Проанализируем вопрос, относительно каких операторов группы T нужно рассчитать величины свертки (1.3.3), чтобы полностью охарактеризовать его псевдосимметрические свойства.

Запишем разложение группы T по подгруппе G на левые смежные классы:

$$T = G \cup t_1 G \cup t_2 G \cup \dots \quad (2.1.1)$$

Здесь элементы $t_1, t_2, \dots$ принадлежат группе T , но не принадлежат группе G , и представляют собой операторы, относительно которых инвариантен высокосимметричный фрагмент атомной структуры кристалла. В зависимости от вида операторов $t_1, t_2, \dots$, с помощью которых образуются смежные классы (2.1.1), говорят о трансляционной, инверсионной, поворотной и других видах псевдосимметрии.

Рассмотрим, например, левый смежный класс, образованный элементом t_1 . Его множество состоит из элементов вида $t_1 g_i$. Представим функцию электронной плотности кристалла в виде

$$\rho(\vec{r}) = \rho_G(\vec{r}) + \rho_{t_1}(\vec{r}) \quad (2.1.2)$$

Запишем очевидные соотношения

$$\begin{aligned} \rho(\hat{g}_i \vec{r}) &= \rho(\vec{r}) \\ \rho_G(\hat{g}_i \vec{r}) &= \rho_G(\vec{r}) \\ \rho_{t_1}(\hat{t}_1 \vec{r}) &= \rho_{t_1}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

Запишем с учетом числителя (1.3.3)

$$\int_V \rho(\vec{r}) \rho(\hat{t}_1 \hat{g}_i \vec{r}) dV = \int_V \rho(\vec{r}) \rho(\hat{t}_1 \vec{r}) dV \quad (2.1.4)$$

С учетом (2.1.3) получаем

$$\int_V \rho(\vec{r}) \rho(\hat{t}_1 \hat{g}_i \vec{r}) dV = \int_V [\rho_{\hat{t}_1}(\vec{r})]^2 dV \quad (2.1.5)$$

Отсюда следует, что свертка (2.1.5) одинакова для всех элементов левого смежного класса $t_1\{e, g_1, g_2, g_3, \dots\}$, следовательно, и степени инвариантности функции электронной плотности относительно всех элементов, принадлежащих одному левому смежному классу равны. Заметим, что степень инвариантности функции электронной плотности относительно всех элементов тривиального смежного класса, множество которого совпадает с групповым множеством G , равна 1 [40].

Исходя из доказанного, мы можем сформулировать следующее утверждение.

Пусть группа G содержится в группе T в качестве подгруппы индекса N . Тогда число различных величин степени инвариантности относительно операций группы T в общем случае не больше величины $N-1$.

В качестве примера рассмотрим атомную структуру кристалла $K_2Pb(MoO_4)_2$ [41]. Симметрия структуры описывается пространственной группой $P2$, в структуре имеется высокосимметричный фрагмент с симметрией $B\frac{2}{m}$. Группа $B\frac{2}{m}$ содержит группу $P2$ в качестве инвариантной подгруппы индекса 4. Это означает, что в данном случае необходимо не более 3 величин $\eta_t[\rho(\vec{x})]$ для того, чтобы охарактеризовать псевдосимметрию данного кристалла.

Разложим группу $B\frac{2}{m}$ на левые смежные классы по подгруппе $P2$

$$B \frac{2}{m} = [P2] \cup \{m_z|0\} [P2] \cup \left\{ 1 \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\} [P2] \cup \left\{ \bar{1} \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\} [P2] \quad (2.1.6)$$

или

$$\begin{aligned} B \frac{2}{m} &= [\{1|0\}, \{2_z|0\}, \dots] \cup \\ &\cup \{m_z|0\} [\{1|0\}, \{2_z|0\}, \dots] \cup \\ &\cup \left\{ 1 \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\} [\{1|0\}, \{2_z|0\}, \dots] \cup \\ &\cup \left\{ \bar{1} \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\} [\{1|0\}, \{2_z|0\}, \dots] = \\ &= [\{1|0\}, \{2_z|0\}, \dots] \cup [m_z|0\}, \{\bar{1}|0\}, \dots] \cup \\ &\cup \left[\left\{ 1 \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}, \left\{ 2_z \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}, \dots \right] \cup \left[\left\{ \bar{1} \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}, \left\{ m_z \left| \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}, \dots \right] \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Для псевдосимметрических свойств данного кристалла необходимо рассчитать степень инвариантности кристаллической структуры относительно одной из операций, принадлежащих смежным классам, кроме тривиального. В табл. 2.1.1 приведены значения величин функционала (1.3.3) относительно двух представителей этих смежных классов. Из табл. 2.1.1 видно, что эти величины для представителей одного и того же смежного класса одинаковы, но различны для разных смежных классов.

Табл. 2.1.1.

Значения степени инвариантности кристаллической структуры $K_2Pb(MoO_4)_2$ относительно двух представителей каждого нетривиального смежного класса разложения группы $B \frac{2}{m}$ по инвариантной подгруппе $P2$.

Операция симметрии	$\{m_z 0\}$	$\{\bar{1} 0\}$	$\left\{ 1 \left \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}$	$\left\{ 2_z \left \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}$	$\left\{ \bar{1} \left \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}$	$\left\{ m_z \left \frac{\bar{a} + \bar{c}}{2} \right. \right\}$
Степень инвариантности	0.724(1)	0.724(1)	0.404(1)	0.404(1)	0.614(1)	0.614(1)

§ 2.2. ОПЕРАТОРЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Ключевым понятием теории симметрии является понятие оператора симметрии или оператора преобразования кристаллического пространства. В данном параграфе описаны полезные приемы и алгоритмы построения операторов преобразования кристаллического пространства, примененные нами при разработке алгоритмов и программ для исследования псевдосимметрии.

Рассмотрим вначале кратко операторы преобразования кристаллического пространства, применяемые в кристаллографии. В общем случае действие оператора преобразования кристаллического пространства можно разделить на две части: обобщенный поворот и сдвиг (параллельный перенос) [14]. Под обобщенным поворотом будем понимать все множество изометрических преобразований базиса системы координат, при котором хотя бы одна точка пространства остается инвариантной. Сдвиг или параллельный перенос определятся как параллельный перенос точек пространства на некоторый вектор.

В кристаллографии принято использовать следующие операторы преобразования [14]:

$$Q^C = \{q | \vec{t}\}, \quad (2.2.1)$$

где q - матрица обобщенного поворота, $\vec{t}$ - вектор трансляции. Закон действия такого оператора на некоторый радиус-вектор $\vec{r}$ записывается следующим образом [14]:

$$Q^C \vec{r} = q\vec{r} + \vec{t}. \quad (2.2.2)$$

Вначале осуществляется поворот системы координат q относительно точки отсчета, а затем производится смещение начала координат системы

отчета на вектор $\vec{t}$. Вектор трансляции $\vec{t}$ определяет положение элемента симметрии, которому отвечает данный оператор преобразования. Для различных обобщенных поворотов q вектор трансляции $\vec{t}$ будет по разному связан вектором положения элемента симметрии, которому отвечает исходный оператор преобразования.

Положение элемента симметрии заданного оператором симметрии $Q^C = \{q | \vec{t}\}$ определяется системой собственных векторов рассматриваемого оператора, удовлетворяющих следующему уравнению:

$$Q^C \vec{r} = \vec{r} \quad (2.2.3)$$

где $\vec{r}$ - вектор инвариантный относительно Q^C . Для большинства элементов симметрии уравнение (2.2.3) не имеет однозначного решения, поскольку существуют такие элементы симметрии, которые не имеют стационарных (неподвижных) точек пространства. Примерами таких элементов являются винтовые оси и плоскости скольжения. Фактически (2.2.3) представляет собой систему уравнений для поиска собственных векторов оператора Q^C отвечающих собственному значению +1. Определив ранг системы, можно определить число детерминированных координат элемента симметрии.

Рассмотрим другой способ описания преобразования пространства, которым удобно пользоваться при расчете степени инвариантности функции электронной плотности кристаллов (1.3.3). Пусть задана некоторая точка пространства $\vec{h}$, точка относительно которой будем осуществлять обобщенный поворот пространства. Для осуществления преобразования вначале необходимо переместить начало системы координат в выбранную точку, заданную вектором $\vec{h}$, а затем осуществить поворот пространства. После чего начало координат надлежит вернуть в прежнее положение. Математически такое преобразование для произвольной точки с радиус-вектором $\vec{r}$ можно записать так:

$$Q^N \vec{r} = [m | \vec{h}] \vec{r} = m(\vec{r} - \vec{h}) + \vec{h}, \quad (2.2.4)$$

где m - матрица обобщенного поворота, $\vec{h}$ - радиус-вектор точки (в исходной системе координат) относительно которой осуществляется преобразование. Матрицы обобщенных поворотов операторов (2.2.1) и (2.2.4) эквивалентны, а вот сдвиговые компоненты несут совершенно различный геометрический смысл. Вектор $\vec{t}$ в операторе (2.2.1) связан с радиус-вектором положения элемента симметрии $\vec{r}$ через соотношение (2.2.3), а вектор $\vec{h}$ в (2.2.4) является собственным вектором для оператора Q^N ($Q^N \vec{h} \equiv \vec{h}$) и радиус-вектором положения элемента симметрии, которому соответствует Q^N .

Следует заметить, что оператор вида (2.2.4) в отличие от (2.2.1) не является универсальным и не пригоден для описания винтовых и скользящих элементов симметрии. Однако оператор (2.2.4) может оказаться удобным для решения частных задач исследования поворотной псевдосимметрии в атомных структурах кристаллов.

В различных задачах кристаллографии зачастую необходимо знать матрицу перехода от кристаллографического базиса (в общем случае аффинного) к декартовому (ортогональному и ортонормированному) [42]. Осуществить такой переход можно при помощи следующих матриц. Матрица преобразования нормированных на единицу базисных векторов будет иметь следующий вид:

$$O = \begin{pmatrix} \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{\sin(\gamma)} & \cos(\alpha) & \frac{\xi}{\sin(\gamma)} \end{pmatrix}, \quad (2.2.5)$$

где α , β и γ – угловые параметры элементарной ячейки кристалла. Величина ξ определяется следующим выражением

$$\xi^2 = 1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2\cos(\beta)\cos(\gamma)\cos(\alpha). \quad (2.2.6)$$

Транспонировав матрицу O , получаем матрицу перехода из кристаллографической системы координат в декартову

$$D = O^T = \begin{pmatrix} \sin(\gamma) & 0 & \frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{\sin(\gamma)} \\ \cos(\gamma) & 1 & \cos(\alpha) \\ 0 & 0 & \frac{\xi}{\sin(\gamma)} \end{pmatrix}. \quad (2.2.7)$$

Найдя обратную матрицу D^{-1} , получим матрицу A преобразования декартовой системы координат в кристаллографическую:

$$A = D^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sin(\gamma)} & 0 & -\frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{\xi \sin(\gamma)} \\ -\frac{\cos(\gamma)}{\sin(\gamma)} & 1 & -\frac{1}{\xi} \left(\sin(\gamma)\cos(\alpha) - \cos(\gamma)\frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{\sin(\gamma)} \right) \\ 0 & 0 & \frac{\sin(\gamma)}{\xi} \end{pmatrix}. \quad (2.2.8)$$

Следует отметить, что матрицы (2.2.7) - (2.2.8) описывают преобразования в нормированных базисах. Матрица перехода от кристаллографического не нормированного базиса к ортонормированному декартовому будет иметь вид:

$$\tilde{D} = D \begin{pmatrix} a' & 0 & 0 \\ 0 & b' & 0 \\ 0 & 0 & c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a' \sin(\gamma) & 0 & c' \frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{\sin(\gamma)} \\ a' \cos(\gamma) & b' & c' \cos(\alpha) \\ 0 & 0 & c' \frac{\xi}{\sin(\gamma)} \end{pmatrix}, \quad (2.2.9)$$

где a' , b' и c' – параметры элементарной ячейки кристалла. Аналогично, обратный переход из декартовой системы координат в аффинную будет осуществляться следующей матрицей:

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a' \sin(\gamma)} & 0 & -\frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{a' \xi \sin(\gamma)} \\ -\frac{\cos(\gamma)}{b' \sin(\gamma)} & \frac{1}{b'} & -\frac{1}{b' \xi} \left(\sin(\gamma)\cos(\alpha) - \cos(\gamma)\frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{\sin(\gamma)} \right) \\ 0 & 0 & \frac{\sin(\gamma)}{c' \xi} \end{pmatrix} \quad (2.2.10)$$

Матрицы (2.2.9) и (2.2.10) являются базовыми матрицами перехода между кристаллографической системой координат и ортонормированной ортогональной декартовой системой координат.

В ряде прикладных кристаллографических задач приходится использовать преобразование пространства «не свойственное» базису данной сингонии. Примером является построение матрицы, описывающей поворот 3-го порядка вокруг некоторой оси симметрии в кристаллической структуре, описанной в моноклинном базисе. Существует еще одна проблема представления операторов в кристаллографических базисах, которая связана с тем, что в большинстве математических методов кристаллографии используются относительные координаты, выражаемые безразмерными величинами x/a , y/b , z/c , например расчет функционала (1.3.3) [14, 26] (см. также §2.3 и §2.4).

Решить эти проблемы можно при помощи следующей удобной формулы

$$Q^A = A Q^D D \otimes \begin{bmatrix} 1 & \frac{b}{a} & \frac{c}{a} \\ \frac{a}{b} & 1 & \frac{c}{b} \\ \frac{a}{c} & \frac{b}{c} & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.2.11)$$

где A и D – матрицы переходов из кристаллографического базиса в декартов и обратно (2.2.7) и (2.2.8), Q^D – матрица выбранного преобразования пространства, записанного для декартового ортонормированного базиса. Оператором $\otimes$ обозначен оператор поэлементного умножения матриц

$$\begin{bmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} b_{11} & \dots & b_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & \dots & b_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & \dots & a_{1n}b_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1}b_{n1} & \dots & a_{nn}b_{nn} \end{bmatrix}. \quad (2.2.12)$$

Таким образом, зная параметры элементарной ячейки кристалла и матрицу оператора симметрии, записанную в декартовой системе координат, при помощи (2.2.11) легко получить матрицу оператора симметрии в кристаллографическом базисе применимую для расчета функционала (1.3.3). Описанные в данном параграфе методы и алгоритмы, были применены при реализации компьютерных программ для исследования псев-

досимметрии функции электронной плотности атомных структур кристаллов (см. §2.10).

§ 2.3. НОВЫЙ АЛГОРИТМ ВЫЧИСЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ИНВАРИАНТНОСТИ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ КРИСТАЛЛА

Поскольку данная работа, главным образом, посвящена исследованиям симметричных особенностей кристаллов методом расчета функционала электронной плотности кристалла (1.3.3), рассмотрим этот метод более подробно. В диссертационной работе М.Р. Катковой [19] описан метод расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно различных кристаллографических операторов симметрии. М.Р. Каткова предлагает использовать для каждого оператора симметрии свою собственную формулу расчета степени инвариантности электронной плотности. С практической точки зрения это неудобно, поскольку при реализации компьютерной программы приходится реализовывать отдельный метод расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла, для каждого типа псевдосимметрии. Кроме этого, формулы, предлагаемые М.Р. Катковой не позволяют проводить исследования степени инвариантности электронной плотности кристаллов относительно операторов симметрии запрещенных симметрией элементарной ячейки кристалла. Например, используя эти формулы нельзя произвести расчет степени инвариантности электронной плотности относительно оператора симметрии оси шестого порядка для кристалла описываемого моноклинным базисом.

В данном параграфе описан новый обобщенный алгоритм расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно произвольного оператора симметрии, полученного, например, при помощи (2.2.36).

Пусть задана некоторая атомная структура пространственным распределением электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Необходимо вычислить степень инвариантности функции электронной плотности данного кристалла отно-

сительно оператора определенного изометрического преобразования кристаллического пространства $\hat{t}$. Способы построения оператора преобразования кристаллического пространства подробно описаны в §2.2.

Для решения поставленной задачи воспользуемся функционалом (1.3.3), предложенным в [37]

$$\eta_t[\rho(\vec{r})] = \frac{\int_V \rho(\vec{r}) \rho(\hat{t}\vec{r}) dV}{\int_V \rho^2(\vec{r}) dV}, \quad (2.3.1)$$

где под функцией $\rho(\vec{r})$ будем понимать функцию электронной плотности кристалла, интегрирование ведется по объему элементарной ячейки V .

Вычисление функционала (2.3.1) для трехмерно-периодической функции электронной плотности удобно проводить в обратном пространстве. Для этого представим функцию электронной плотности в виде ряда Фурье [43]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h, k, l) \exp[-2\pi i(\vec{r}, \vec{H})] \quad (2.3.2)$$

где $F(\vec{H})$ - структурная амплитуда [26, 27], $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ - вектор обратной решётки [14]. Суммирование в (2.3.2) ведётся по всем узлам обратной решётки. Структурная амплитуда определяется известным выражением

$$F(h, k, l) = \sum_{j=1}^N f_j(h, k, l) \exp[2\pi i(\vec{r}_j, \vec{H})], \quad (2.3.3)$$

где $f_j(h, k, l)$ – атомная амплитуда (или функция рассеивающей способности атома) j -го атома структуры; $\vec{r}_j$ - координата j -го атома структуры. N – количество атомов структуры. В зависимости от целей исследования выражение (2.3.3) может быть усложнено множителями заселенности позиции j -го атом, изотропными или анизотропными тепловыми поправками и т.д. Кроме того, если требуется исследовать экспериментальную функцию электронной плотности, то в качестве модулей структурных фак-

торов необходимо взять экспериментальные значения, а фазы определить из (2.3.3) с учетом особенностей модели уточняемой атомной структуры: модель тепловых колебаний атомов, модель учета экстинкции и т.д.

Подставляя в формулу (2.3.1) выражение для электронной плотности (2.3.2), получим функционал степени инвариантности электронной плотности кристаллической структуры в следующем виде:

$$\eta_t[\rho(\vec{r})] = \frac{\int_V \sum_{\vec{H}} F(h, l, k) \exp[-2\pi i(\vec{r}, \vec{H})] \sum_{\vec{M}} F(m, n, p) \exp[-2\pi i(\vec{r}, \hat{t}\vec{M})] dV}{\int_V \left\{ \sum_{\vec{H}} F(h, l, k) \exp[-2\pi i(\vec{r}, \vec{H})] \right\}^2 dV} \quad (2.3.4)$$

где $\vec{M} = m\vec{a}^* + n\vec{b}^* + p\vec{c}^*$ и $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ векторы обратной решётки. Суммирование в (2.3.4) ведётся по всем узлам обратного пространства. Преобразуя выражение (2.3.4), получим:

$$\eta_t[\rho(\vec{r})] = \frac{\int_V \sum_{\vec{H}} \sum_{\vec{M}} F(h, l, k) F(m, n, p) \exp[-2\pi i((\vec{r}, \vec{H}) + (\vec{r}, \hat{t}\vec{M}))] dV}{V \sum_{\vec{H}} F(h, k, l)^2} \quad (2.3.5)$$

Члены суммы числителя (2.3.5) не равны нулю только в случае, если показатель степени экспоненты равен нулю:

$$(\vec{r}, \vec{H}) = -(\vec{r}, \hat{t}\vec{M}). \quad (2.3.6)$$

Выражение (2.3.6) представляет собой систему уравнений связи индексов (h, k, l) и (m, n, p) соответственно. Таким образом, расписывая, оператор $\hat{t}$ в виде (2.2.1) и выражая индексы (m, n, p) через (h, k, l) получаем следующее выражение для вычисления степени инвариантности кристаллической структуры:

$$\eta_{Q^c}[\rho(\vec{r})] = \frac{\sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) F(-\varphi^T \vec{H}) \exp(-2\pi i(\vec{H}, \vec{t}))}{\sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})|^2}. \quad (2.3.7)$$

Для оператора вида (2.2.4) получим следующий вид функционала:

$$\eta_{Q^N}[\rho(\vec{r})] = \frac{\sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) F(-q^T \vec{H}) \exp(-2\pi i(\vec{H}, \vec{r} - q\vec{r}))}{\sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})|^2}. \quad (2.3.8)$$

Однозначная связь между векторами $\vec{H}$ и $\vec{M}$ позволяет вместо суммы по шести индексам (см. выражение (2.3.5)) ограничиться вычислением суммы по трем индексам, стоящей в числителе выражений (2.3.7) и (2.3.8).

Все три индекса вектора $\vec{H} = \{h, k, l\}$ обратной решётки меняются независимо от $-\infty$ до ∞ . Для численного эксперимента приходится ограничивать область изменения индексов $|\vec{H}| < 3(\text{\AA}^{-1})$, что вносит погрешность в вычисления, которая для большинства атомных структур не превышает ± 0.02 .

Данный метод, реализован в оригинальных компьютерных программах для исследования псевдосимметрии функции электронной плотности атомных структур кристаллов (см. §2.10).

§ 2.4. МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СИММЕТРИЧНОСТИ ВЕКТОРНЫХ ПОЛЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Рассмотренные ранее (см. § 1.3) способы количественного описания симметричности атомной структуры кристалла используют либо функцию электронной плотности кристалла, либо непосредственно координаты центров масс атомов. Метод определения степени инвариантности функции электронной плотности, фактически описывает симметрию скалярной функции и удобен для описания дифракции рентгеновских лучей от псевдосимметричных кристаллов и тех физических свойств, которые зависят от пространственного распределения электронной плотности в кристалле. Однако ряд физических свойств кристаллов зависит от конфигурации кристаллического поля, вклад в которое дают как электроны, так и ядра атомов. Например, штарковское расщепление кристаллическим полем энергетических уровней оптически активных центров в лазерных кристаллах влияет на полосы поглощения и на спектры люминесценции таких кристаллов [44-46]. Поэтому актуальной задачей является разработка методов количественной оценки симметричности векторных полей в кристаллах.

Рассмотрим возможность введения количественного критерия сходства между векторным полем $\vec{\psi}(\vec{r})$ до и после некоторого преобразования. Заметим, что при преобразовании векторного поля необходимо подвергать трансформации не только точки пространства, в котором определено поле, но и соответствующие этим точкам векторы поля. На основе сказанного, запишем условие инвариантности электрического поля относительно, изометрического преобразования $g = \{\varphi | \vec{t}\}$:

$$\vec{\psi}(\vec{r}) = \varphi \vec{\psi}(g\vec{r}), \quad (2.4.1)$$

где φ - матрица обобщенного поворота изометрического преобразования g . Аналогично определим асимметричное поле как

$$\vec{\psi}(\vec{r}) = -\varphi \vec{\psi}(g\vec{r}). \quad (2.4.2)$$

Вводимая количественная оценка симметричности векторного поля кристалла должна нести в себе информацию о том, когда исходное векторное поле симметрично относительно выбранного преобразования, антисимметрично или асимметрично. Желательно, что бы данная оценка выражалась в виде некоторой скалярной безразмерной величины. Наиболее удачной, на наш взгляд, количественной оценкой инвариантности вектора относительно некоторого преобразования g может служить скалярное произведение:

$$\mu = \frac{(\vec{G}, \vec{G}')}{|\vec{G}| |\vec{G}'|}, \quad (2.4.3)$$

где $\vec{G}$ исходный вектор, $\vec{G}'$ вектор, полученный преобразованием $\vec{G}$ относительно g . Величина μ в (2.4.3) может меняться в пределах от -1 до 1, $\mu=1$ если векторы $\vec{G}$ и $\vec{G}'$ совпадают, $\mu=-1$ если векторы $\vec{G}$ и $\vec{G}'$ параллельны и направлены в разные стороны, $\mu=0$ если векторы $\vec{G}$ и $\vec{G}'$ ортогональны.

Учитывая (2.4.1) и (2.4.3) определим степень инвариантности векторного поля в кристалле следующим образом

$$\mu_g[\vec{\psi}(\vec{r})] = \frac{\int_V (\vec{\psi}(\vec{r}), \varphi \vec{\psi}(g\vec{r})) dV}{\int_V [\vec{\psi}(\vec{r})]^2 dV}, \quad (2.4.4)$$

где $\vec{\psi}(\vec{r})$ - некоторое векторное поле в кристалле, $g = \{\varphi | \vec{r}\}$ - оператор преобразования. Интегрирование в (2.4.4) ведется по объему элементарной ячейки кристалла V . Функционал $\mu_g[\vec{\psi}(\vec{r})]$, аналогично (2.4.3), может принимать значения лежащие в диапазоне от -1 до 1. Если $\mu_g[\vec{\psi}(\vec{r})]=1$, то векторное поле кристалла полностью инвариантно относительно преобразования g , если $\mu_g[\vec{\psi}(\vec{r})]=-1$, то векторное поле кристалла полностью асимметрично относительно заданного преобразования g . При $\mu_g[\vec{\psi}(\vec{r})]=0$ исходное и преобразованное относительно g векторные поля являются ортогональными.

В качестве поля $\vec{\psi}(\vec{r})$ может быть использовано любое векторное поле, определенное в кристалле. Например, в качестве $\vec{\psi}(\vec{r})$ может выступить кристаллическое поле.

В зависимости от способа расчета поля $\vec{\psi}(\vec{r})$ вычисление функционала (2.4.4) может быть выполнено по-разному. Если поле $\vec{\psi}(\vec{r})$ задано в виде некоторого дискретного набора векторов, то вычисление (2.4.4) удобнее осуществлять методами численного интегрирования. Для повышения скорости расчетов можно применить методы Монте-Карло интегрирования. Наиболее эффективным способом расчета (2.4.4) является расчет в обратном пространстве, но для этого должен существовать прямой метод расчета Фурье-коэффициентов поля $\vec{\psi}(\vec{r})$.

Приведем далее пример расчета в обратном пространстве функционала (2.4.4), в качестве $\vec{\psi}(\vec{r})$ возьмем кристаллическое поле. Точный расчет кристаллического поля в кристалле является сложной квантово-механической задачей, в данном параграфе предлагается упрощенная модель расчета электрического поля в бесконечном, периодическом кристалле на основе рентгенодифракционных данных и функций атомного рассеяния атомов, входящих в состав кристалла.

Электрическое поле в кристалле, в соответствии с принципом суперпозиции, можно представить в виде двух слагаемых [47]:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}'(\vec{r}) + \vec{E}''(\vec{r}), \quad (2.4.5),$$

где $\vec{E}'(\vec{r})$ - электрическое поле, создаваемое электронной плотностью, $\vec{E}''(\vec{r})$ - электрическое поле ядер атомов.

Рассмотрим вначале электрическое поле, создаваемое электронами. Распределение плотности заряда электронов в кристалле может быть представлено следующим рядом Фурье (см. § 2.3):

$$\rho^-(\vec{r}) = -\frac{q}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h,k,l) \exp\left(-2\pi i\left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)\right), \quad (2.4.6)$$

где q – элементарный положительный заряд, V – объем элементарной ячейки кристалла, $\vec{r} = \{x, y, z\}$ – радиус-вектор точки пространства в абсолютных координатах, $F(h, k, l)$ – структурная амплитуда, h , k и l – целочисленные индексы Фурье-разложения, a , b и c – элементарные трансляции прямой решетки, пространственные периоды разложения электронной плотности кристалла в ряд Фурье по соответствующим кристаллографическим направлениям.

Аналогичное представление можно записать для электрического потенциала в кристалле [19]:

$$u(\vec{r}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} G(h, k, l) \exp(-2\pi i(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})), \quad (2.4.7)$$

где $G(h, k, l)$ – коэффициенты разложения электрического потенциала в ряд Фурье. Электронная плотность кристалла и электрический потенциал, создаваемый этой электронной плотностью, связаны уравнением Пуассона [47]

$$\Delta u(\vec{r}) = -4\pi q \rho^-(\vec{r}). \quad (2.4.8)$$

Подставив функции (2.4.6) и (2.4.7) в уравнение (2.4.8) получим

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{p=-\infty}^{\infty} -4\pi^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{c^2} \right) G(m, n, p) \exp(-2\pi i(m \frac{x}{a} + n \frac{y}{b} + p \frac{z}{c})) = \frac{4\pi q}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h, k, l) \exp(-2\pi i(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})), \quad (2.4.9)$$

где h , k , l и m , n , p – Фурье-индексы разложения. Поскольку разложение обеих функций проводилось в одном и том же обратном пространстве, т.е. по эквивалентным базисам разложения, то можно ввести однозначное соответствие между Фурье-коэффициентами разложения $G(h, k, l)$ и $F(h, k, l)$:

$$G(m, n, p) = -\frac{q}{\pi V} \frac{F(h, k, l)}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)} = -\frac{q(abc)^2}{\pi V} \frac{F(h, k, l)}{(hbc)^2 + (kac)^2 + (lab)^2}. \quad (2.4.10)$$

Подставляя в (2.4.7) выражение (2.4.10), получим полезную формулу для расчета пространственного распределения электрического потенциала, создаваемого электронной плотностью кристалла:

$$u(\vec{r}) = -\frac{q(abc)^2}{\pi V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F(h, k, l)}{(hbc)^2 + (kac)^2 + (lab)^2} \exp(-2\pi i(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})), \quad (2.4.11)$$

Функция электрического потенциала позволяет рассчитать пространственное распределение электрического поля, создаваемого электронной плотностью кристалла:

$$\vec{E}'(\vec{r}) = -\vec{\nabla}u(\vec{r}) \quad (2.4.12)$$

Дифференцированием (2.4.11) получим следующую формулу:

$$\vec{E}'(\vec{r}) = -\frac{2iq(abc)^2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F(h, k, l)(\frac{h}{a}\vec{e}_x + \frac{k}{b}\vec{e}_y + \frac{l}{c}\vec{e}_z)}{(hbc)^2 + (kac)^2 + (lab)^2} \exp(-2\pi i(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})), \quad (2.4.13)$$

где $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$ и $\vec{e}_z$ - единичные базисные векторы прямого пространства.

В функции электрического потенциала (2.4.11) член суммы, отвечающий индексам разложения $h=k=l=0$ равен бесконечности. С физической точки зрения данный член суммы представляет собой константу электрического потенциала, которая определяется условиями нормировки. Для выражения (2.4.13) член суммы с индексами $h=k=l=0$ тождественный ноль, т.к. производная от константы есть ноль.

Теперь рассмотрим электрическое поле создаваемое ядрами атомов. Диаметр ядра атома на 4 порядка меньше размера области, где функция электронной плотности атома существенно отлична от нуля. По этой причине можно с высокой точностью представить систему ядер атомов как суперпозицию положительных точечных зарядов. Плотность распределения положительного заряда в элементарной ячейке кристалла можно записать в следующем виде:

$$\rho^+(\vec{r}) = \frac{q}{V} \sum_{j=1}^N z_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.4.14)$$

где q – заряд протона равный элементарному, положительному заряду, N – число атомов в элементарной ячейке кристалла, z_j – число протонов в атоме j , $\vec{r}_j$ – радиус-вектор j -го ядра атома структуры, δ – функция Дирака.

Разложим функцию плотности положительного заряда (2.4.14) в ряд Фурье, коэффициенты разложения при этом будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} F^+(h, k, l) &= \frac{q}{V} \int_V \sum_{j=1}^N z_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(2\pi i (h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})) dV = \\ &= \frac{q}{V} \sum_{j=1}^N z_j \exp(2\pi i (h \frac{x_j}{a} + k \frac{y_j}{b} + l \frac{z_j}{c})) \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

где $\vec{r}_j = \{x_j, y_j, z_j\}$ – радиус-вектор ядра атома.

Нетрудно заметить, что выражение (2.4.16) имеет вид аналогичный выражению для структурной амплитуды электронной плотности кристалла (2.3.7). Тогда, используя выражение (2.4.13), записываем по аналогии выражение для электрического поля, созданного положительными зарядами атомных ядер:

$$\vec{E}''(\vec{r}) = \frac{2iq(abc)^2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F^+(h, k, l) \left(\frac{h}{a} \vec{e}_x + \frac{k}{b} \vec{e}_y + \frac{l}{c} \vec{e}_z \right)}{(hbc)^2 + (kac)^2 + (lab)^2} \exp(-2\pi i (h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})). \quad (2.4.16)$$

Поскольку разложение в ряд Фурье для положительных и отрицательных зарядов производится по одному и тому же базису векторов обратного пространства, то можно ввести обобщенные коэффициенты разложения функции распределения плотности электрического заряда в элементарной ячейке кристалла:

$$Q(h, k, l) = \sum_{j=1}^N (z_j - f_j(\vec{H})) \exp(2\pi i (\frac{x_j}{a} + k \frac{y_j}{b} + l \frac{z_j}{c})), \quad (2.4.17)$$

где N – число атомов в элементарной ячейке кристалла, $f_j(\vec{H})$ – атомная амплитуда j -го атома ($j = 1, \dots, N$), $\vec{r}_j$ – радиус-вектор j -го атома. Тогда функция распределения плотности электрического заряда может быть записана в следующем виде:

$$q(\vec{r}) = \frac{q}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} Q(h, k, l) \exp(-2\pi i(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})). \quad (2.4.18)$$

Электрическое поле в кристалле строится аналогично выражению (2.4.13):

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{2iq(abc)^2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{Q(h, k, l) \vec{R}(h, k, l)}{(hbc)^2 + (kac)^2 + (lab)^2} \exp(-2\pi i(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c})) \quad (2.4.19)$$

где $\vec{R}(h, k, l) = \vec{R}(\vec{H}) = \frac{h}{a} \vec{e}_x + \frac{k}{b} \vec{e}_y + \frac{l}{c} \vec{e}_z$ - вектор прямой кристаллической решетки.

Подставив (2.4.19) в (2.4.4) с учетом свойств δ -функции Дирака (см. вывод в § 2.3) получим формулу расчета степени инвариантности электрического поля кристалла

$$\mu_q[\vec{E}(\vec{r})] = \frac{\sum_{\vec{H}} \frac{Q(\vec{H})Q(-\varphi^T \vec{H})(\vec{R}(\vec{H}), \varphi \vec{R}(-\varphi^T \vec{H}))}{((hbc)^2 + (kac)^2 + (lab)^2)^2} \exp(-2\pi i(\vec{H}, \vec{r}))}{\sum_{\vec{H}} \frac{Q(\vec{H})Q(-\vec{H})(\vec{R}(h, k, l), -\vec{R}(h, k, l))}{((hbc)^2 + (kac)^2 + (lab)^2)^2}}. \quad (2.4.20)$$

Отдельно следует рассмотреть скалярное произведение векторов прямой решетки $(\vec{R}(\vec{H}), \varphi \vec{R}(-\varphi^T \vec{H}))$ в числителе выражения (2.4.20). Правая часть этого скалярного произведения может быть преобразована следующим образом

$$\varphi \vec{R}(-\varphi^T \vec{H}) = -\varphi \varphi^T \vec{R}(\vec{H}). \quad (2.4.21)$$

Из соотношения (2.4.21) следует, что если обобщенный поворот φ удовлетворяет следующим условиям

$$\begin{cases} \varphi \varphi = e \\ \varphi^T = \varphi \end{cases}, \quad (2.4.22)$$

где e - единичная матрица, то уравнение (2.4.22) принимает вид

$$\varphi \vec{R}(-\varphi^T \vec{H}) = -\vec{R}(\vec{H}). \quad (2.4.23)$$

Все кристаллографические операторы обобщенных поворотов, образующие группы 2-го порядка, удовлетворяют условию (2.4.22). Следова-

тельно, при исследовании степени инвариантности относительно осей 2-го порядка (как обычных, так и винтовых), плоскостей зеркального отражения (в том числе и скользящих), центра инверсии величина скалярного произведения в числителе (2.4.20) эквивалентна величине скалярного произведения в знаменателе того же выражения. Данное свойство функционала (2.4.20) позволяет существенно сократить время расчетов степени инвариантности электрического поля кристалла относительно операторов симметрии, удовлетворяющих соотношению (2.4.22).

Характерной особенностью данного метода вычисления степени инвариантности электрического поля в кристалле, является то, что для достижения точности сопоставимой с получаемой при расчете степени инвариантности электронной плотности необходимо брать значительно большее число слагаемых коэффициентов ряда Фурье. Дельта-функция, которой описывается заряд ядра атома при малом числе слагаемых суммы ряда Фурье, увеличивает свои линейные размеры. Это приводит к тому, что суммарный заряд атома сохраняется, а линейный размер ядра атома растет, искажая геометрию электрического поля кристалла.

§ 2.5. МЕТОД ПОИСКА ПСЕВДОСИММЕТРИИ ЗАДАННОГО ВИДА В АТОМНОЙ СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛА

Исследуя псевдосимметрию атомной структуры кристалла зачастую возникает проблема определения положения элемента симметрии, относительно которого псевдосимметричен кристалл. Рассмотрим алгоритм поиска центра псевдоинверсии в произвольной атомной структуре.

Пусть атомная структура S задана множеством координат атомов $R = \{\vec{r}_i\}$ в элементарной ячейке кристалла и множеством атомных номеров атомов $Z = \{z_i\}$. В таком случае каждому i -му атому в элементарной ячейке кристалла соответствует радиус-вектор $\vec{r}_i$ и атомный номер z_i .

Если атомная структура центросимметрична, то действие оператора центра инверсии на любой радиус-вектор атома должно преобразовывать его в радиус-вектор атома того же сорта

$$\{\bar{1} | \vec{t}\} \vec{r}_i = \vec{r}_j, \quad (2.5.1)$$

где $\vec{t}$ – вектор трансляции, определяющий положение центра инверсии, $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$ – радиус векторы i -го и j -го атома ($z_i = z_j$).

Положение центра инверсии в элементарной ячейке кристалла определяется вектором трансляции $\vec{t}$ и может быть определено из выражения (2.5.1)

$$\vec{t} = \vec{r}_j - \bar{1} \vec{r}_i. \quad (2.5.2)$$

Поскольку действие оператора центра инверсии $\bar{1}$ на вектор $\vec{r}_i$ эквивалентно умножению на -1 всех компонент $\vec{r}_i$, то (2.5.2) можно переписать в упрощенном виде

$$\vec{t} = \vec{r}_j + \vec{r}_i. \quad (2.5.3)$$

Согласно (2.5.3) положение центра инверсии в элементарной ячейке будет равно половине вектора $\vec{t}$, т.е. центр инверсии располагается на середине отрезка соединяющего центры масс i -го и j -го атомов. Если цен-

тром инверсии i -й атом структуры S , преобразуется сам в себя ($\vec{r}_i = \vec{r}_j$), тогда центр инверсии располагается в позиции i -го атома.

В псевдоцентросимметричном кристалле равенство (2.5.1) будет выполняться только для высокосимметричного фрагмента атомной структуры. Псевдосимметричность кристалла согласно [1] определяется долей высокосимметричной электронной плотности. Следовательно, при поиске центра псевдоинверсии в кристалле на первом этапе необходимо проверить инвариантность относительно инверсии «тяжелые» атомы, атомы с наибольшей рассеивающей способностью. В качестве возможных положений центров инверсии берутся положения «тяжелых» атомов и середины векторов, соединяющих центры масс двух выбранных «тяжелых» атомов.

Данный подход можно обобщить на случай произвольного оператора симметрии заданного матрицей обобщенного поворота. Для этого зададим оператор преобразования кристаллического пространства q согласно (2.2.4) (см. § 2.2):

$$q = [m | \vec{t}], \quad (2.5.4)$$

где m - матрица обобщенного поворота, $\vec{t}$ - радиус-вектор точки, относительно которой производится преобразование (вращение) кристаллического пространства. Напомним правило действия оператора (2.5.4) на радиус-вектор $\vec{r}$ произвольной точки кристаллического пространства:

$$q\vec{r} = [m | \vec{t}]\vec{r} = m(\vec{r} - \vec{t}) + \vec{t}, \quad (2.5.5)$$

Обобщим запись (2.5.1) заменив в ней оператор центр инверсии на произвольный оператор преобразования кристаллического пространства (2.5.4)

$$q\vec{r}_i = \vec{r}_j. \quad (2.5.6)$$

Используя (2.5.5) перепишем (2.5.6) в виде:

$$m(\vec{r}_i - \vec{t}) + \vec{t} = \vec{r}_j. \quad (2.5.7)$$

Разрешим уравнение (2.5.7) относительно $\vec{t}$:

$$(\delta - m)\vec{t} = \vec{r}_j - m\vec{r}_i, \quad (2.5.8)$$

где δ - символ Кронекера. Векторное уравнение (2.5.8) можно рассматривать как систему линейных скалярных уравнений, число которых равно трем. Вектор $\vec{t}$, полученный из решения системы уравнений (2.5.8) является координатой положения элемента симметрии заданного матрицей обобщенного поворота m . В зависимости от вида матрицы преобразования m и координат $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$ система уравнений (2.5.8) может иметь различное число решений. Система (2.5.8) не совместна, если радиус-векторы $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$ принципиально не могут быть связаны преобразованием q . Такой результат возможен, например, для пары атомов принадлежащих одной плоскости симметрии, либо если оба атома лежат на одной оси симметрии. Если в качестве оператора симметрии задается центр инверсии, то система (2.5.8) будет иметь единственное решение, т.к. ранг матрицы системы уравнений (2.5.8), в этом случае всегда равен трем.

Поиск положения элемента симметрии заданного матрицей обобщенного поворота m осуществляется по следующему алгоритму. Отбирается группа атомов с наибольшей рассеивающей способностью. Для кристаллов, элементарная ячейка которых содержит небольшое число атомов ($N < 100$) можно использовать все атомы структуры. Атомы группы образуют N^2 пар ($\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$), где N число атомов в группе. Для каждой пары атомов, включая пары образованные одним и тем же атомом ($\vec{r}_i$ и $\vec{r}_i$) решается система (2.5.8). Результатом такого решения является множество векторов $\vec{t}_k$, каждый из которых определяет трансляционную компоненту оператора $q_k = [m | \vec{t}_k]$ совмещающего пару атомов заданных координатами $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$. Индекс k меняется от 1 до N^2 и равен числу пар атомов в выбранной для анализа группе. Величина вектора $\vec{t}_k$ для пар атомов инвариантных относительно одного $q_k = \{m | \vec{t}_k\}$ с учетом периодичности кристаллического пространства будет одинакова. Необходимо найти такое $\vec{t}_k^{\max}$, для которого имеется наибольшее число пар атомов удовлетворяющих системе уравнений (2.5.8). Найденный таким образом вектор $\vec{t}_k^{\max}$ будет определять пози-

цию, для которой может наблюдаться высокое значение степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно оператора симметрии заданного матрицей обобщенного поворота m .

На практике величины векторов $\vec{t}_k$, получаемые из решения системы (2.5.8) для высокосимметричного фрагмента структуры могут несколько отличаться. Это происходит за счет незначительного отклонения координат атомов высокосимметричной части атомной структуры кристалла от идеальных симметричных положений. Данная проблема решается введением уровня толерантности, т.е. величины определяющей максимальное отклонение величин двух векторов при котором они могут рассматриваться как равные.

Поскольку для одной атомной структуры кристалла может найтись несколько векторов $\vec{t}_k^{\max}$, отбор среди них предлагается проводить, используя вес w_k вектора $\vec{t}_k^{\max}$. Вес определим как сумму произведений атомных номеров пар атомов инвариантных относительно оператора q_k

$$w_k = \sum^n z_i z_j, \quad (2.5.9)$$

где n число пар атомов инвариантных относительно оператора $q_k = [m | \vec{t}_k]$, z_i и z_j – атомные номера атомов образующих пару инвариантную относительно q_k . Вектор $\vec{t}_k^{\max}$, отвечающий наибольшему весу w_k , будет соответствовать оператору q_k , относительно которого инвариантна большая часть электронной плотности исследуемого кристалла.

Изложенный метод, был реализован в компьютерной программе «SuperSymmetry» (см. §2.10).

§ 2.6. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНЫХ ПОДРЕШЕТОК КРИСТАЛЛОВ

При исследовании псевдосимметричных кристаллов зачастую бывает не достаточно вычислить величину степени инвариантности функции электронной плотности кристалла относительно операторов надгруппы группы симметрии исследуемого кристалла. В ряде прикладных задач необходимо выяснить, какая именно часть атомной структуры является более симметричной, какой фрагмент структуры описывается более низкой симметрией [48, 49]. Наиболее часто такие задачи возникают при исследовании атомных структур кристаллов, в которых наблюдается фазовый переход второго рода и при кристаллохимическом анализе рядов кристаллических фаз одного химического соединения.

Опишем в общем случае метод исследования псевдосимметрии атомных подрешеток кристаллов. Электронная плотность исследуемого кристалла, представляется в виде суперпозиции электронных плотностей атомов заселяющих элементарную ячейку кристалла. В силу аддитивности электронной плотности кристалла псевдосимметричный кристалл можно представить в виде нескольких распределений функции электронной плотности, каждое из которых образовано определенной группой атомов. Правила формирования таких групп атомов определяются целями исследования. Например, зачастую атомную структуру псевдосимметричного кристалла представляют в виде набора электронных плотностей отвечающих различным сортам атомов кристалла. Такое представление позволяет количественно определить долю вклада каждого сорта атомов в псевдосимметрию кристалла.

На первом этапе исследования псевдосимметрии атомных подрешеток производится поиск операторов симметрии, величина степени инвариантности полной электронной плотности относительно которых макси-

мальна. Для каждого из отобранных таким образом операторов симметрии производится определение величины степени инвариантности электронной плотности построенной для выбранных групп атомов.

На заключительном этапе производится сравнительный анализ полученных величин степеней инвариантности электронных плотностей образованных различными группами атомов.

Данный метод нами бы применен при исследовании структурных перестроек ряда минералоподобных соединений урана (VI) и молибдена (VI) с оксоанионами элементов пятой группы (P, As, V, Nd) [49]. В рамках данной работы проводилось исследование искажения атомных структур кристаллов типа $\text{HPUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HAsUO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Было установлено, что данные кристалла описываются надгруппой симметрии $P4/ncc$, а основным фактор понижения симметрии в этих кристаллах разориентация друг относительно друга урансодержащих слоев состава $[\text{P(As)UO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$. В свою очередь слои $[\text{P(As)UO}_6]_{2\infty}^{\delta-}$ имеют высокую степень инвариантности относительно группы симметрии $P4/mmm$.

Проведенный симметричный анализ позволил сделать вывод, что практически у всех соединений этого класса существует возможность переходов из низкосимметричной модификации в высокосимметричные (тетрагональные) состояния, при варьировании внешних условий.

§ 2.7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ БЫСТРОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Метод определения степени инвариантности электронной плотности атомной структуры кристалла относительно заданного оператора симметрии (см. § 2.3) является мощным инструментом исследования псевдосимметрии кристалла. Однако расчеты степени инвариантности функции электронной плотности кристалла требуют существенных вычислительных затрат. Поэтому необходимо применять методы, позволяющие по возможности максимально сократить число операторов симметрии, для которых будет производиться расчет степени инвариантности функции электронной плотности.

В данном параграфе описывается алгоритм определения трансляционной компоненты оператора симметрии, основанный на методах быстрого преобразования Фурье (БПФ) [43].

Рассмотрим одномерное, дискретное, N -точечное преобразование Фурье $F[k]$:

$$F[k] = \sum_{m=0}^{N-1} f[m] W^{mk}, \quad (2.7.1)$$

где N – произвольное составное число, $k = 1, \dots, N-1$ и $m = 1, \dots, N-1$ – целочисленные индексы, $W = \exp(-2\pi i / N)$ – константа для данного преобразования Фурье. Поскольку N составное число, то его можно представить в виде $N = N_1 N_2$. Индексы k и m можно записать следующим образом:

$$m = N_1 m_2 + m_1, \quad (2.7.2)$$

$$k = N_2 k_2 + k_1, \quad (2.7.3)$$

где $m_1, k_1 = 0, \dots, N_1 - 1$ и $m_2, k_2 = 0, \dots, N_2 - 1$ – целочисленные индексы. Подставим (2.7.2) и (2.7.3) в (2.7.1)

$$F[N_2 k_2 + k_1] = \sum_{m_1=0}^{N_1-1} W^{N_2 m_1 k_1} W^{m_1 k_2} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} f[N_1 m_2 + m_1] W^{N_1 m_2 k_2}. \quad (2.7.4)$$

Введем дополнительные обозначения

$$W_1 = \exp(-2\pi i / N_1), \quad (2.7.5)$$

$$W_2 = \exp(-2\pi i / N_2). \quad (2.7.6)$$

Перепишем (2.7.4) с учетом (2.7.5) и (2.7.6)

$$F[N_2 k_2 + k_1] = \sum_{m_1=0}^{N_1-1} W_1^{m_1 k_1} W^{m_1 k_2} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} f[N_1 m_2 + m_1] W_2^{m_2 k_2}. \quad (2.7.7)$$

Откуда следует, что $N = N_1 N_2$ -точечное дискретное преобразование Фурье (ДПФ) можно рассматривать как ДПФ массива $N_1 \times N_2$ за исключением фазовых множителей $W^{m_1 k_2}$. Вычисление $F[k]$ выполняется в три этапа: сначала вычисляется N_1 преобразований $Y[m_1, k_2]$ соответствующих N_1 значениям m_1 :

$$Y[m_1, k_2] = \sum_{m_2=0}^{N_2-1} f[N_1 m_2 + m_1] W_2^{m_2 k_2} \quad (2.7.8)$$

Затем $Y[m_1, k_2]$ умножаются на фазовые множители $W^{m_1 k_2}$. На заключительном этапе $F[k]$ получается вычислением N_2 N_1 -точечных преобразований:

$$F[N_2 k_1 + k_2] = \sum_{m_1=0}^{N_1-1} Y[m_1, k_2] W^{m_1 k_2} W_1^{m_1 k_2} \quad (2.7.9)$$

Эффективность БПФ достигается заменой одного большого ДПФ несколькими малыми. Максимальная эффективность БПФ достигается, если N является степенью двойки. В этом случае сложность алгоритма понижается с N^2 для ДПФ до $N \log_2 N$ для БПФ.

Алгоритмов реализации БПФ к настоящему моменту времени известно много, поэтому подробно останавливаться на этом не будем, перечислим лишь некоторые общие идеи лежащие в основе данных алгоритмов. Общим принципом всех алгоритмов БПФ является использование рекуррентного алгоритма вычисления суммы ряда и отказ от избыточного вычисления функций синуса и косинуса. В компьютерной реализации вы-

числений исходные данные преобразуются (сортируются) таким образом, что можно исключить явную рекурсию, поскольку циклический вызов подпрограммы приводит существенному снижению эффективности расчетов. Синусы и косинусы вычисляются непосредственно минимально возможное количество раз, что достигается перегруппировкой исходных данных и рекуррентными свойствами самих тригонометрических функций [43].

Рассмотрим поэтапно алгоритм реализации многомерного БПФ для задач исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов. Пусть задан некоторый дискретный Фурье-образ $F[i]$, которому соответствует функция $f[i]$, также заданная дискретно. Тогда быстрое преобразование Фурье можно записать в виде

$$F[i] = FFT(f[i]), \quad (2.7.10)$$

$$f[i] = FFT^{-1}(F[i]), \quad (2.7.11)$$

где FFT - оператор прямого быстрого преобразования Фурье, FFT^{-1} – оператор обратного быстрого преобразования Фурье. Согласно определению БПФ [43], мощности множеств значений $F[i]$ и $f[i]$ должны быть одинаковы и кратны двум ($N = 2^n$).

От одномерного БПФ легко можно перейти к 3-х мерному, что далее демонстрируется на примере вычисления функции электронной плотности кристалла. Аналогично §2.3 непрерывную функцию электронной плотности можно записать в виде:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h, k, l) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)), \quad (2.7.12)$$

где x, y и z относительные координаты. $F(h, k, l)$ - дискретный Фурье-образ функции электронной плотности кристалла. Индексы h, k и l целочисленные и в реальной задаче всегда ограничены.

Для применения БПФ диапазон изменения индексов должен быть степенью двойки $N_h = 2^n$, $N_k = 2^m$ и $N_l = 2^p$. Поскольку согласно теореме Римана-Лебега при больших h, k и l модуль дискретного Фурье-образа

$|F(h,k,l)| \approx 0$. В ряде случаев, для оптимизации вычислений целесообразно принудительно приравнять нулю $F(h,k,l)$ с большими индексами. Размер выбранного обратного пространства однозначно определяет метрику сетки прямого пространства. Задав размер обратного пространства $N_h \times N_k \times N_l$ получаем разбиение прямого пространства (в относительных координатах) сеткой с соответствующими шагами

$$\Delta x = \frac{1}{N_h}, \quad (2.7.13)$$

$$\Delta y = \frac{1}{N_k}, \quad (2.7.14)$$

$$\Delta z = \frac{1}{N_l}. \quad (2.7.15)$$

Запишем в дискретной форме БПФ для функции электронной плотности.

$$\rho[m,n,p] = \frac{1}{V} FFT3D(F[h,k,l]), \quad (2.7.16)$$

где $FFT3D$ - оператор трехмерного БПФ, m , n и p индексы узла сетки в прямом пространстве, h , k и l индексы коэффициентов Фурье-разложения в обратном пространстве.

Переход от индексов сетки к относительным координатам в элементарной ячейке осуществляется следующим способом

$$x = m\Delta x, \quad (2.7.17)$$

$$y = n\Delta y, \quad (2.7.18)$$

$$z = p\Delta z. \quad (2.7.19)$$

Рассмотрим подробнее, как работает оператор $FFT3D$, для чего перепишем тройную сумму (2.7.12) в следующем виде

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left[\sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h,k,l) \text{Exp}(-2\pi i l z) \right] \text{Exp}(-2\pi i (hx + ky)). \quad (2.7.20)$$

Выражение в квадратных скобках (2.7.20) является обычным одномерным рядом Фурье, следовательно, к нему можно применить одномер-

ное БПФ по индексу l . Аналогично, применяя данное преобразование по индексам h и k получим трех мерное преобразование Фурье.

Условно, прямое и обратное трехмерное БПФ можно записать в виде:

$$FFT3D(F[h, k, l]) = FFT_h(FFT_k(FFT_l(F[h, k, l]))), \quad (2.7.21)$$

$$FFT3D^{-1}(\tilde{F}[h, k, l]) = FFT_l^{-1}(FFT_k^{-1}(FFT_h^{-1}(\tilde{F}[h, k, l]))), \quad (2.7.22)$$

где $F[h, k, l]$ и $\tilde{F}[h, k, l]$ соответственно дискретные Фурье-образ функции и сама функция. Как можно заметить из (2.7.21) и (2.7.22) отличие прямого и обратного преобразования заключается в типе одномерного преобразования Фурье и порядке преобразования по индексам.

Следуя аналогичному формализму, БПФ можно применить для поиска трансляционных компонент операторов псевдосимметрии в кристаллах.

Пусть задан некоторый оператор обобщенного поворота q , тогда оператор симметрии $\hat{q}$, примет вид:

$$\hat{q} = \{q | \vec{t}_k\}, \quad (2.7.23)$$

где $\vec{t}_k$ - вектор трансляции.

Необходимо найти все векторы $\{\vec{t}_k\}^{\max}$ при которых функционал (1.3.3) имеет максимальное значение, а оператор $\hat{q}$ не является собственным оператором симметрии группы исследуемого кристалла.

Воспользуемся выражением (2.3.7) и преобразуем его следующим образом

$$\eta_q[\rho(\vec{r})] = \frac{\sum_{\vec{H}} W^q(\vec{H}) \exp(-2\pi i(\vec{H}, \vec{t}_k))}{\sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})|^2}, \quad (2.7.24)$$

где

$$W^q(\vec{H}) = F(\vec{H})F(-q^T \vec{H}) \quad (2.7.25)$$

Фурье-коэффициенты функции степени инвариантности атомной структуры.

При однозначно заданной функции электронной плотности $\rho(\vec{r})$ и матрице обобщенного поворота q функционал (2.7.24) превращается в функцию, зависящую от трех компонент вектора трансляции $\vec{t}_k$. Знаменатель дроби в (2.7.15) является константой для исходной $\rho(\vec{r})$, для краткости записи обозначим его символом Z . Тогда выражение (2.7.24) может быть переписано в виде

$$\eta^{q,\rho(\vec{r})}(\vec{t}_k) = \frac{1}{Z} \sum_{\vec{H}} W^q(\vec{H}) \exp(-2\pi i(\vec{H}, \vec{t}_k)). \quad (2.7.26)$$

Сумма в (2.7.26) является обычным трехмерным рядом Фурье, к которому может быть применено БПФ, как это было показано ранее. Результатом БПФ станет функция $\eta^{q,\rho(\vec{r})}(\vec{t}_k)$ пространственного распределения степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно обобщенного поворота q . Аргументом функции $\eta^{q,\rho(\vec{r})}(\vec{t}_k)$ является вектор трансляции оператора $\hat{q}$ (2.7.23), а значением величина степени инвариантности электронной плотности $\rho(\vec{r})$ относительно оператора симметрии q . Шаг сетки значение векторов $\{\vec{t}_k\}$ определяется размерами первоначального массива коэффициентов $W^q(\vec{H})$.

Получив сетку значений функции степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно q , необходимо найти положения пиков, не отвечающих собственным операторам группы симметрии кристалла $\{\vec{t}_k\}^{\max}$. Величина Z может быть либо рассчитана заранее по формуле

$$Z = \sum_{i=1}^N z_i^2, \quad (2.7.27)$$

где z_i – атомный номер i -го атома структуры, N – число атомов в элементарной ячейке кристалла. Также Z может быть получено из результатов расчета (2.7.26) для операции трансляции. Значение суммы в (2.7.26) при нулевом $\vec{t}_k$ равно Z , поскольку степень инвариантности электронной плот-

ности кристалла относительно нулевого сдвига тождественно равна единице $\eta^{\{\mathbf{f}\}, \rho(r)}(0,0,0) = 1$.

Недостаток данного метода связан с тем, что получаемый результат представляет собой дискретное множество (сетку) значений степени инвариантности электронной плотности относительно заданного обобщенного поворота q в элементарной ячейке кристалла. Увеличение массива исходных данных позволяет уменьшать шаг трехмерной сетки, но при этом возрастает время вычислений. На наш взгляд, эффективнее применять этот метод для получения стартового приближения значений трансляционных компонент операторов симметрии. Уточнение значений трансляционных компонент операторов и соответствующей им степени инвариантности электронной плотности проводить численными методами, например Хука-Дживса, сопряженных градиентов или метода нелинейных наименьших квадратов.

§ 2.8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ПСЕВДОСИММЕТРИИ В АТОМНЫХ СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Пространственная группа симметрии описывает симметрию кристаллического пространства в целом. Однако, отдельные правильные системы точек (орбиты) могут иметь разную симметрию, которая определяется расположением элементов правильной системы точек по отношению к элементам симметрии пространственной группы, а также собственной точечной симметрией элементов орбиты. Элементы общих орбит должны характеризоваться некоторой минимальной точечной группой симметрии, точечная симметрия всех других орбит может описываться, вообще говоря, любой точечной группой и определяет симметрию орбиты в целом, в частности, псевдосимметрию.

В реальных кристаллических структурах наряду с симметрией элементов орбит, определяемой типом орбиты или строением самих элементов орбит, можно рассматривать симметрию конкретной точки кристаллического пространства, которая определяется кристаллическими полями атомов конкретной кристаллической структуры. Эта симметрия будет описываться некоторой точечной группой, точка пересечения элементов симметрии которой будет совпадать с рассматриваемой точкой кристаллического пространства. Повышение точечной симметрии конкретной точки кристаллического пространства вследствие особого расположения атомов кристаллической структуры по сравнению с группой точечной симметрии, определяемой пространственной группой симметрии кристалла, может рассматриваться как некоторый особый вид псевдосимметрии. Будем называть его *локальной псевдосимметрией точки кристаллического пространства*.

Локальная псевдосимметрия может быть характерна как для кристаллов, для которых характерно полностью упорядоченное распределение

атомов по позициям правильных систем точек, так и для так называемых разупорядоченных, в которых имеются правильные системы с вероятностным законом заселения их атомами.

Локальная псевдосимметрия может оказывать влияние, в частности, на спектроскопические свойства атомов, расположенных в соответствующих точках кристаллического пространства.

Заметим, что пространственная группа симметрии, как правило, не полностью определяет явление локальной псевдосимметрии, которое представляет собой по преимуществу структурный эффект.

В практически значимых случаях анализ локальной псевдосимметрии имеет смысл проводить для тех точек элементарной ячейки конкретной кристаллической структуры, в которых находятся атомы. Количественная оценка степени инвариантности может быть поведена с использованием функционала степени инвариантности (1.3.3) (см. также § 2.3).

Рассмотрим метод исследования локальной псевдосимметрии в упорядоченном кристалле. На первом этапе исследования формируется множество тестовых операторов симметрии. Каждый тестовый оператор должен отвечать некоторому точечному элементу симметрии, проходящему или лежащему в выбранной позиции элементарной ячейки кристалла. В качестве элементов симметрии можно взять, например, элементы симметрии точечного класса голоэдрической группы сингонии исследуемого кристалла. Однако в зависимости от целей исследователя множество тестовых операторов может быть расширено.

На втором этапе производится расчет величины степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно множества тестовых операторов при помощи функционала (1.3.3). Функционал (1.3.3) удобно вычислять по формуле (2.3.8), описанной в § 2.3, а тестовые операторы симметрии формировать в виде (2.2.4) (см. § 2.2). На завершающем этапе осуществляется анализ полученных результатов.

Рассмотрим описанный алгоритм на нескольких примерах исследования локальной псевдосимметрии металлоорганических комплексов сурьмы. Все рассмотренные далее кристаллы были получены в Институте металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН, рентгеноструктурный анализ этих кристаллов был проведен на кафедре КЭФ ННГУ им. Н.И. Лобачевского автором данной работы. Рассмотренные в этом параграфе атомные структуры кристаллов решались прямыми методами в программе SHELXS, уточнение проводилось методом наименьших квадратов программой SHELXL программного комплекса SHELX97 [50].

В табл. 2.8.1 и 2.8.2 приведены параметры рентгеноструктурного эксперимента и координаты атомов металлоорганического комплекса сурьмы $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ [51]. На рис. 2.8.1 изображена упаковка молекул в элементарной ячейке кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$.

Табл. №2.8.1.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента, выполненного для
кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$.

Формула	$\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$
M	602.48
T, K	100(2)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	P 1 2 ₁ /c 1
a, Å	11.4101(2)
b, Å	13.7573(2)
c, Å	19.9503(3)
α , °	90.00
β , °	91.7856(13)
γ , °	90.00
V, Å ³	3130.12(9)
Z	4
ρ , г/см ³	1.278
μ , мм ⁻¹	0.908
F(000)	1264
Размер кристалла, мм	0.4 x 0.25 x 0.1
Дифрактометр/ Излучение/ Монохроматор/ тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S/ MoK α , $\lambda=0.71073$ Å/ Графитовый/ ω скан
Область сбора данных по θ , град.	3.13 - 30.51
Интервалы индексов отраже- ний	$-16 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 19$ $-28 \leq l \leq 27$
Измерено отражений, всего/ независимых/ с $I > 2\sigma(I)$ / R_{Int}	22621/9499/8299/0.0173
Число уточняемых парамет- ров	526
GOOF	1.090
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1=0.0257$ $wR_1=0.0565$
R-факторы по всем отраже- ниям	$R_1=0.0336$ $wR_1=0.0583$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.475/0.580
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}/(\Delta/\sigma)_{\text{mean}}$	0.005/0.000

Координаты, заселенности и изотропные или эквивалентные тепло-
вые параметры атомов для $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$.

Ато м	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ $\text{\AA}^2$
Sb1	0.243863(8)	0.027252(7)	0.437908(5)	0.01353(4)
O1	0.14737(9)	-0.09636(7)	0.42705(5)	0.0167(2)
O2	0.34253(10)	0.13271(8)	0.48319(5)	0.0176(2)
N1	0.25031(12)	-0.02224(9)	0.53227(6)	0.0165(2)
C1	0.27954(12)	0.03855(10)	0.64874(7)	0.0134(3)
C2	0.10539(11)	- 0.24899(10)	0.48227(7)	0.0118(2)
C3	0.38138(12)	0.18938(11)	0.66171(8)	0.0148(3)
C4	0.12216(12)	- 0.30361(10)	0.54068(7)	0.0128(3)
C5	0.39266(12)	0.20039(10)	0.59254(7)	0.0138(3)
C6	0.29337(12)	0.04449(10)	0.57992(7)	0.0131(3)
C7	0.32320(12)	0.11133(11)	0.69056(7)	0.0135(3)
C8	0.34506(12)	0.12718(10)	0.55150(7)	0.0135(3)
C9	0.18448(11)	- 0.26991(10)	0.59727(7)	0.0119(2)
C10	0.03703(13)	- 0.28843(11)	0.42099(7)	0.0153(3)
C11	0.30369(13)	0.10900(11)	0.76605(7)	0.0164(3)
C12	0.20456(13)	- 0.33637(10)	0.65787(7)	0.0147(3)
C13	0.27126(15)	- 0.42773(12)	0.63654(9)	0.0213(3)
C14	0.37325(15)	- 0.00915(12)	0.36836(9)	0.0219(3)
C15	-0.07089(15)	- 0.22440(14)	0.40755(10)	0.0257(4)
C16	0.45376(13)	0.28900(11)	0.56227(8)	0.0181(3)
C17	0.24623(19)	0.01514(14)	0.78895(9)	0.0282(4)
C18	0.08590(15)	- 0.36653(13)	0.68579(9)	0.0240(3)
C19	-0.00590(16)	- 0.39258(12)	0.43172(9)	0.0238(3)
C20	0.27544(15)	- 0.28605(12)	0.71398(8)	0.0202(3)
C21	0.11499(16)	- 0.28926(13)	0.35980(8)	0.0237(3)
C22	0.42033(16)	0.11985(17)	0.80500(9)	0.0295(4)
C23	0.50402(16)	0.35717(13)	0.61633(10)	0.0263(4)
C24	0.36658(16)	0.34722(12)	0.51844(10)	0.0250(3)

C25	0.22353(17)	0.19386(15)	0.78344(10)	0.0282(4)
C26	0.10568(14)	0.11715(11)	0.40134(8)	0.0190(3)
C27	0.55682(16)	0.25417(14)	0.52036(11)	0.0297(4)
C28	0.42921(19)	0.07767(15)	0.33680(12)	0.0364(5)
C29	0.05352(16)	0.08119(14)	0.33510(9)	0.0247(3)
C30	0.22753(12)	- 0.17543(10)	0.59631(7)	0.0121(2)
C31	0.20886(12)	- 0.11711(10)	0.54031(7)	0.0115(2)
C32	0.15203(12)	- 0.15472(10)	0.48230(7)	0.0120(2)
H1	0.4742(17)	0.0693(15)	0.7942(10)	0.029(5)*
H2	0.3756(17)	0.1118(14)	0.3096(10)	0.045(5)*
H3	0.4005(16)	0.4043(15)	0.5004(9)	0.034(5)*
H4	0.4633(16)	0.1214(15)	0.3703(10)	0.048(5)*
H5	0.4107(16)	0.1224(14)	0.8522(10)	0.026(5)*
H6	0.4580(17)	0.1775(15)	0.7920(10)	0.036(5)*
H7	0.4243(17)	-0.0447(14)	0.3930(10)	0.031(5)*
H8	0.5447(16)	0.4085(15)	0.5958(9)	0.033(5)*
H9	0.0968(16)	-0.4083(14)	0.7233(10)	0.030(5)*
H10	0.0424(16)	-0.3097(14)	0.7006(10)	0.028(5)*
H11	-0.0495(16)	-0.1557(15)	0.4008(9)	0.029(5)*
H12	-0.0075(17)	0.1203(14)	0.3219(9)	0.028(5)*
H13	0.6197(16)	0.2192(14)	0.5501(10)	0.029(5)*
H14	0.1709(18)	0.0053(15)	0.7693(10)	0.031(5)*
H15	0.1492(17)	0.1898(14)	0.7588(9)	0.030(5)*
H16	0.3018(17)	0.3669(14)	0.5449(10)	0.027(5)*
H17	0.4452(16)	0.3842(14)	0.6444(10)	0.024(5)*
H18	0.2268(17)	-0.4612(14)	0.6042(10)	0.026(5)*
H19	0.2908(16)	-0.3297(14)	0.7515(10)	0.024(5)*
H20	0.0701(16)	-0.3165(14)	0.3209(10)	0.028(5)*
H21	-0.1235(16)	-0.2269(14)	0.4449(10)	0.032(5)*
H22	0.0225(17)	0.0164(15)	0.3399(10)	0.031(5)*
H23	0.3345(16)	0.3088(14)	0.4807(10)	0.023(5)*
H24	0.4854(17)	0.0559(14)	0.3076(10)	0.025(5)*
H25	0.3383(17)	-0.0516(14)	0.3378(10)	0.033(5)*
H26	0.5646(17)	0.3251(14)	0.6463(10)	0.024(5)*
H27	0.1080(16)	0.0796(14)	0.2991(10)	0.028(5)*
H28	0.0375(16)	-0.4010(14)	0.6520(10)	0.026(5)*
H29	0.0497(16)	0.1182(14)	0.4370(10)	0.024(5)*
H30	0.2396(17)	0.0189(14)	0.8371(11)	0.030(5)*
H31	0.2840(17)	-0.4708(14)	0.6731(10)	0.029(5)*
H32	0.1374(16)	0.1837(14)	0.3989(9)	0.025(5)*
H33	0.3503(16)	-0.4083(14)	0.6184(9)	0.022(5)*
H34	-0.1104(16)	-0.2473(14)	0.3681(10)	0.029(5)*
H35	0.2940(17)	-0.0378(14)	0.7797(10)	0.024(5)*
H36	0.0915(16)	-0.3660(14)	0.5425(10)	0.015(5)*

H37	0.4084(16)	0.2398(14)	0.6897(9)	0.021(5)*
H38	0.5937(16)	0.3110(14)	0.5000(10)	0.033(5)*
H39	0.2074(16)	0.1964(14)	0.8309(10)	0.032(5)*
H40	0.5353(16)	0.2104(14)	0.4853(10)	0.029(5)*
H41	0.1820(17)	-0.3299(14)	0.3687(9)	0.025(5)*
H42	-0.0479(16)	-0.4160(14)	0.3916(10)	0.027(5)*
H43	0.3502(17)	-0.2645(14)	0.6989(9)	0.016(5)*
H44	0.2373(16)	-0.2294(14)	0.7302(10)	0.023(5)*
H45	-0.0607(16)	-0.3974(14)	0.4703(10)	0.023(5)*
H46	0.1386(16)	-0.2272(15)	0.3492(10)	0.026(5)*
H47	0.2547(16)	0.2545(15)	0.7723(10)	0.026(5)*
H48	0.0560(17)	-0.4381(15)	0.4394(10)	0.025(5)*
H49	0.2737(16)	-0.1523(14)	0.6330(10)	0.012(5)*
H50	0.2357(17)	-0.0135(14)	0.6660(10)	0.010(5)*

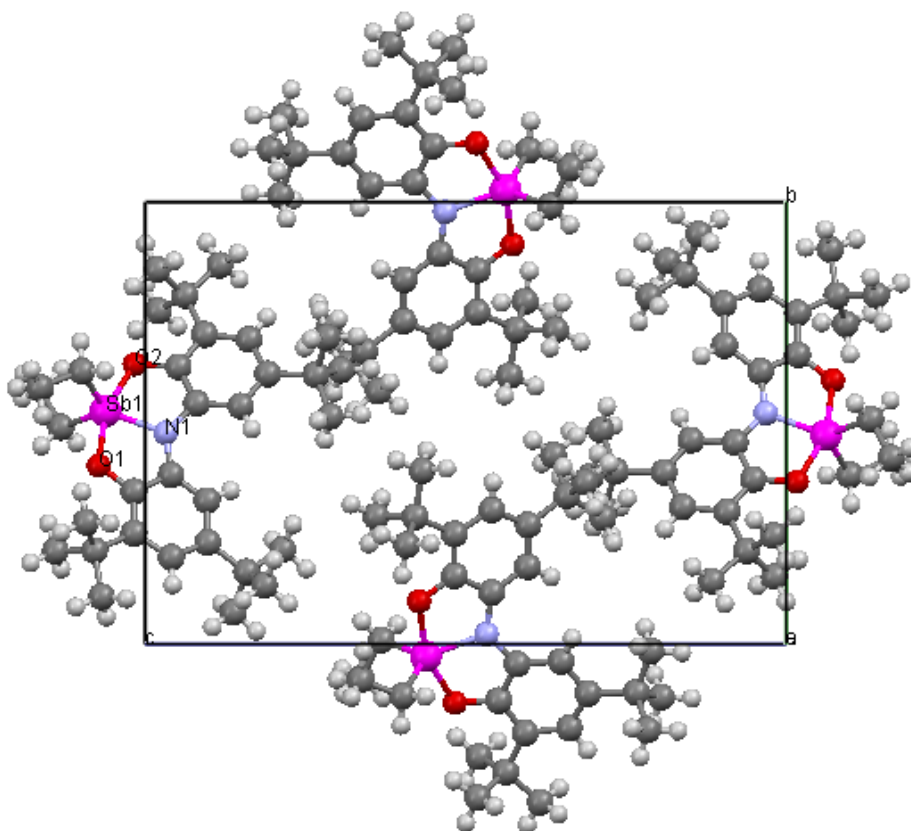


Рис. 2.8.1. Упаковка молекул в элементарной ячейке кристалла



Для позиции атома сурьмы (см. табл. 2.8.2, Sb1) с координатами {0.243863(8), 0.027252(7), 0.437908(5)} была определена степени инвариантности электронной плотности относительно нескольких тестовых операторов симметрии. Результаты расчетов приведены в табл. 2.8.3.

Табл. 2.8.3.

Результаты исследования локальной псевдосимметрии для кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$. Расчеты осуществлялись в позиции атома сурьмы (Sb1).

№	Оператор симметрии	η
1	m_x	0.007(1)
2	m_y	0.430(1)
3	m_z	0.025(1)
4	2_x	0.010(1)
5	2_y	0.366(1)
6	2_z	0.011(1)
7	$\bar{1}$	0.186(1)

Собственная симметрии позиции заселенной атомом сурьмы (Sb1) описывается тривиальной группой C_1 . Согласно результатам, приведенным в табл. 2.8.3 наибольшая степень инвариантности электронной плотности кристалла получена для операторов m_y и 2_y . Степень инвариантности электронной плотности кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ относительно операции центра инверсии составила $\eta=0.186(1)$, что существенно ниже аналогичных значений полученных для операторов m_y и 2_y .

Полученный результат нужно интерпретировать следующим образом. Низкое значение степени инвариантности электронной плотности относительно операции инверсии свидетельствует о том, что позиция атом сурьмы не является локально псевдосимметричной относительно операторов группы C_{2h} . Локальная псевдосимметрия позиции атома сурьмы в кристалле $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ описывается двумя группами C_s ($\eta=0.430(1)$) и C_2 ($\eta=0.366(1)$). Это обусловлено тем, что вклад в величину степени инвариантности электронной плотности относительно операторов m_y и 2_y дают разные части электронной плотности кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$. Другими словами, в кристалле $\text{Sb}_1\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ можно выделить два фрагмента атомной структуры: фрагмент инвариантный относительно оператора m_y и фрагмент инвариантный относительно оператора 2_y . Общая часть этих

фрагментов мала, на что указывают результаты расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно операции инверсии (см. табл. 2.8.3).

В качестве следующего примера рассмотрим атомную структуру кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_1\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{52}$ [51]. Данный кристалл также является металлоорганическим комплексом сурьмы параметры рентгеноструктурного эксперимента и координаты атомов приведены в табл. 2.8.4 – 2.8.5, упаковка молекул приведена на рис. 2.8.2.

Табл. 2.8.4.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента, выполненного для
кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_1\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{52}$.

Формула	$\text{Sb}_1\text{O}_1\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{52}$
M	588.50
T, K	298(2)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	C 1 2/c 1
a, Å	27.7750(9)
b, Å	11.6703(3)
c, Å	19.6418(5)
α , °	90
β , °	96.688(3)
γ , °	90
V, Å ³	6323.4(3)
Z	8
ρ , г/см ³	1.236
μ , мм ⁻¹	0.895
F(000)	2480
Размер кристалла, мм	0.4 x 0.25 x 0.1
Дифрактометр/ Излучение/ Монохроматор/ тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S/ MoK α , $\lambda=0.71073\text{Å}$ / Графитовый/ ω скан
Область сбора данных по θ , град.	3.35 - 30.51
Интервалы индексов отражений	$-39 \leq h \leq 38$ $-16 \leq k \leq 16$ $-27 \leq l \leq 28$
Измерено отражений, всего/независимых/ с $I > 2\sigma(I)/R_{\text{Int}}$	47279/9645/6459/0.0547
Число уточняемых параметров	319
GOOF	0.965
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1=0.0407$ $wR_1=0.0639$
R-факторы по всем отражениям	$R_1=0.0873$ $wR_1=0.0725$
Остаточная электронная плотность (min/max), е/Å ³	-0.683/0.683
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}/(\Delta/\sigma)_{\text{mean}}$	0.004/0

Табл. №2.8.5.

Координаты и изотропные или эквивалентные тепловые параметры атомов для кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_1\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{52}$.

Атом	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
Sb1	0.147958(6)	0.971109(14)	0.135996(7)	0.03651(6)
O1	0.12516(6)	1.14028(13)	0.14375(7)	0.0431(4)
N1	0.13680(7)	1.02194(16)	0.03593(8)	0.0347(4)
C1	0.05746(11)	1.3301(3)	0.18393(14)	0.0720(9)
H1A	0.0271	1.3288	0.155	0.108*
H1B	0.0542	1.3753	0.224	0.108*
H1C	0.0665	1.2533	0.1974	0.108*
C2	0.14527(11)	1.3842(2)	0.19039(13)	0.0655(8)
H2A	0.1695	1.4177	0.1655	0.098*
H2B	0.1545	1.3074	0.2035	0.098*
H2C	0.1423	1.4289	0.2307	0.098*
C3	0.03935(12)	1.2951(3)	-0.15388(14)	0.0791(10)
H3A	0.0319	1.3279	-0.1987	0.119*
H3B	0.0125	1.3068	-0.1279	0.119*
H3C	0.0451	1.2144	-0.1581	0.119*
C4	0.08214(13)	1.5070(2)	0.12765(15)	0.0700(9)
H4A	0.1062	1.5417	0.103	0.105*
H4B	0.08	1.5487	0.1693	0.105*
H4C	0.0513	1.5085	0.0999	0.105*
C5	0.08721(11)	0.9175(3)	0.18598(14)	0.0649(8)
H5A	0.0582	0.9224	0.1534	0.078*
H5B	0.0917	0.8377	0.199	0.078*
C6	0.05739(9)	0.8804(2)	-0.02702(13)	0.0499(6)
C7	0.07571(14)	1.4808(2)	-0.11400(15)	0.0804(10)
H7A	0.104	1.5176	-0.091	0.121*
H7B	0.0485	1.4951	-0.0893	0.121*
H7C	0.0691	1.5107	-0.1597	0.121*
C8	0.20750(13)	1.0202(3)	0.20831(17)	0.0836(10)
H8A	0.1961	1.0772	0.2386	0.1*
H8B	0.2175	0.9538	0.2361	0.1*
C9	0.07915(18)	0.9846(3)	0.2480(2)	0.1198(18)
H9A	0.0513	0.9551	0.2669	0.18*
H9B	0.0738	1.0636	0.2357	0.18*

H9C	0.1071	0.9783	0.2814	0.18*
C10	0.27801(12)	0.9657(3)	0.0037(2)	0.0976(12)
H10A	0.3028	1.0192	0.0208	0.146*
H10B	0.2879	0.9257	-0.035	0.146*
H10C	0.2729	0.9117	0.0391	0.146*
C11	0.2471(2)	1.0631(7)	0.1830(3)	0.243(5)
H11A	0.2712	1.0828	0.2202	0.365*
H11B	0.2381	1.1303	0.1563	0.365*
H11C	0.26	1.0066	0.1546	0.365*
C12	0.23989(13)	1.1232(3)	-0.0701(2)	0.0980(12)
H12A	0.2658	1.1722	-0.051	0.147*
H12B	0.2109	1.1677	-0.0808	0.147*
H12C	0.2485	1.0881	-0.1112	0.147*
C13	0.02036(10)	0.9280(3)	-0.08242(17)	0.0726(9)
H13A	-0.011	0.9287	-0.0664	0.109*
H13B	0.0193	0.8808	-0.1226	0.109*
H13C	0.0293	1.0047	-0.0934	0.109*
C14	0.18769(12)	0.7307(2)	0.17194(14)	0.0691(9)
H14A	0.1985	0.6571	0.1579	0.104*
H14B	0.1603	0.7209	0.197	0.104*
H14C	0.2134	0.7676	0.2007	0.104*
C15	0.04124(12)	0.7627(3)	-0.00447(18)	0.0885(11)
H15A	0.0095	0.7685	0.0101	0.133*
H15B	0.0637	0.7354	0.0328	0.133*
H15C	0.0403	0.7101	-0.0422	0.133*
C16	0.12684(11)	1.3336(3)	-0.15910(14)	0.0753(10)
H16A	0.1554	1.3697	-0.1364	0.113*
H16B	0.1191	1.3665	-0.2039	0.113*
H16C	0.1326	1.253	-0.1634	0.113*
C17	0.12094(7)	1.13450(17)	0.02423(10)	0.0292(4)
C18	0.11550(8)	1.19758(18)	0.08404(10)	0.0322(5)
C19	0.10150(8)	1.31196(19)	0.07977(10)	0.0345(5)
C20	0.09630(8)	1.29907(18)	-0.04585(10)	0.0331(5)
C21	0.10764(8)	0.87876(19)	-0.05018(11)	0.0369(5)
C22	0.11076(8)	1.18497(18)	-0.03962(10)	0.0337(5)
H22	0.1136	1.1421	-0.0788	0.04*
C23	0.14485(8)	0.94947(17)	-0.02089(10)	0.0325(5)

C24	0.09235(8)	1.35977(18)	0.01413(11)	0.0367(5)
H24	0.0831	1.4363	0.0105	0.044*
C25	0.23101(10)	1.0301(3)	-0.01800(14)	0.0619(7)
C26	0.17332(10)	0.8037(2)	0.10944(12)	0.0515(7)
H26A	0.1479	0.7651	0.08	0.062*
H26B	0.201	0.8125	0.084	0.062*
C27	0.08460(9)	1.3524(2)	-0.11723(11)	0.0435(6)
C28	0.09648(9)	1.3823(2)	0.14483(12)	0.0450(6)
C29	0.16130(11)	0.8048(2)	-0.12689(13)	0.0598(8)
H29	0.1671	0.7547	-0.1618	0.072*
C30	0.19029(9)	0.9507(2)	-0.04578(11)	0.0414(6)
C31	0.11672(10)	0.8063(2)	-0.10327(12)	0.0508(6)
H31	0.0923	0.7582	-0.1231	0.061*
C32	0.19719(10)	0.8765(2)	-0.09928(13)	0.0570(7)
H32A	0.227	0.8759	-0.1166	0.068*
H32B	0.0585	0.9262	0.0167	0.062(8)*
H33C	0.2181	1.0706	0.0235	0.051(7)*

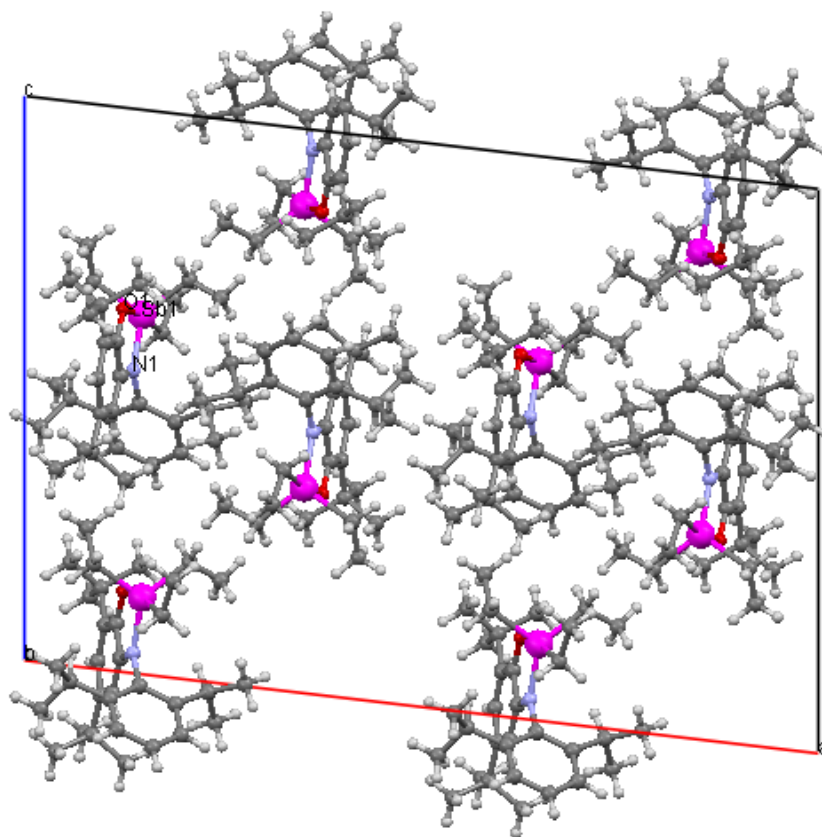
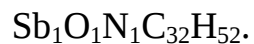


Рис. 2.8.2. Упаковка молекул в элементарной ячейке кристалла



Для данного кристалла нами также исследовалась локальная симметрии позиции заселенной атомом сурьмы (Sb1) (см. табл. 2.8.5). Результаты расчета степени инвариантности электронной плотности относительно тестовых операторов приведены в табл. 2.8.6.

Табл. 2.8.6.

Результаты расчета локальной симметрии для кристалла $\text{Sb}_1\text{O}_1\text{N}_1\text{C}_{32}\text{H}_{52}$. Расчеты осуществлялись в позиции атома сурьмы (Sb1).

№	Оператор симметрии	η
1	$\bar{1}$	0.219(1)
2	2_x	0.008(1)
3	2_y	0.434(1)
4	2_z	0.009(1)
5	m_x	0.009(1)
6	m_y	0.443(1)
7	m_z	0.007(1)

Результаты, приведенные в табл. 2.8.6 свидетельствуют о том, что позиция атома сурьмы (Sb1) псевдоинвариантна относительно операторов двух групп симметрии C_s ($\eta=0.443(1)$) и C_2 ($\eta=0.434(1)$). Ввиду довольно низкой центросимметричности позиции сурьмы ($\eta=0.219(1)$) можно сделать вывод, что данная позиция не является локально псевдосимметричной относительно группы C_{2h} , аналогично предыдущему примеру.

В качестве следующего примера рассмотрим триклинной кристалл $\text{Sb}_1\text{N}_1\text{O}_3\text{C}_{49}\text{H}_{62}$ [52]. Параметры рентгеноструктурного эксперимента и координаты атомов приведены в табл. 2.8.7 – 2.8.8, упаковка молекул приведена на рис. 2.8.3.

Табл. 2.8.7.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента, выполненного для
кристалла $\text{Sb}_1\text{N}_1\text{O}_3\text{C}_{49}\text{H}_{62}$.

Формула	$\text{Sb}_1\text{N}_1\text{O}_3\text{C}_{49}\text{H}_{62}$
M	834.75
T, K	298(2)
Сингония	триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
a, Å	10.1118(8)
b, Å	13.5373(13)
c, Å	18.3274(19)
α , °	79.614(8)
β , °	75.726(8)
γ , °	69.369(8)
V, Å ³	2263.3(4)
Z	2
ρ , г/см ³	1.225
μ , мм ⁻¹	0.649
F(000)	876
Дифрактометр/ Излучение/ Монохроматор/ тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S/ MoK α , $\lambda=0.71073\text{Å}$ / Графитовый/ ω скан
Область сбора данных по θ , град.	2.95 - 28.28
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13$ $-18 \leq k \leq 18$ $-24 \leq l \leq 24$
Измерено отражений, всего/независимых/ с $I > 2\sigma(I)/R_{\text{Int}}$	27418/11204/6356/0.0374
Число уточняемых параметров	491
GOOF	0.777
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1=0.0293$ $wR_1=0.0492$
R-факторы по всем отражениям	$R_1=0.0662$ $wR_1=0.0550$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-0.315/0.746
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}/(\Delta/\sigma)_{\text{mean}}$	0.096/0.005

Табл. 2.8.8.

Координаты и изотропные или эквивалентные тепловые параметры атомов для кристалла $\text{Sb}_1\text{N}_1\text{O}_3\text{C}_{49}\text{H}_{62}$.

Атом	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
Sb1	0.789592(13)	0.835494(11)	0.714226(8)	0.03689(4)
N1	0.70318(15)	0.69835(11)	0.77629(9)	0.0350(4)
O1	0.77842(12)	0.76373(9)	0.62761(7)	0.0386(3)
O2	0.56779(11)	0.89450(9)	0.72290(7)	0.0422(3)
O3	0.91010(16)	0.53715(13)	0.86702(9)	0.0862(6)
C1	0.55729(17)	0.75143(13)	0.81558(10)	0.0326(4)
C2	0.81278(19)	0.96644(14)	0.63663(11)	0.0410(5)
C3	0.34834(18)	0.90821(14)	0.81550(11)	0.0412(5)
C4	0.28396(19)	0.85782(16)	0.87925(11)	0.0475(6)
H4	0.1896	0.8938	0.9013	0.057*
C5	0.34882(19)	0.75794(15)	0.91296(10)	0.0427(5)
C6	0.48984(18)	0.70478(14)	0.87885(10)	0.0397(5)
H6	0.5381	0.6373	0.8993	0.048*
C7	0.49249(18)	0.85269(14)	0.78331(10)	0.0363(5)
C8	0.68003(18)	0.48195(14)	0.68300(11)	0.0398(5)
C9	0.75633(18)	0.89205(15)	0.82224(11)	0.0426(5)
C10	0.70828(16)	0.63465(13)	0.71856(10)	0.0316(5)
C11	1.01486(18)	0.74318(14)	0.70546(11)	0.0384(5)
C12	0.67875(17)	0.54061(14)	0.73825(11)	0.0387(5)
H12	0.6577	0.5160	0.7891	0.046*
C13	0.70913(17)	0.52556(15)	0.60886(11)	0.0399(5)
H13	0.7097	0.4879	0.5710	0.048*
C14	0.74205(16)	0.67554(14)	0.64400(10)	0.0331(5)
C15	0.73736(17)	0.62038(15)	0.58655(10)	0.0365(5)
C16	1.3133(2)	0.65981(17)	0.67715(13)	0.0633(7)
H16	1.4135	0.6332	0.6671	0.076*
C17	0.6942(3)	0.9765(2)	0.95828(15)	0.0869(9)
H17	0.6729	1.0049	1.0040	0.104*
C18	1.09364(19)	0.75776(16)	0.75177(12)	0.0564(6)
H18	1.0461	0.7964	0.7931	0.068*
C19	1.2419(2)	0.71592(18)	0.73774(14)	0.0679(7)
H19	1.2933	0.7261	0.7698	0.082*
C20	1.08884(19)	0.68399(15)	0.64570(12)	0.0534(6)
H20	1.0381	0.6713	0.6144	0.064*
C21	0.7250(2)	1.01102(17)	0.58402(13)	0.0608(7)
H21	0.6477	0.9882	0.5853	0.073*
C22	1.2383(2)	0.64287(17)	0.63151(13)	0.0647(7)

H22	1.2869	0.6036	0.5906	0.078*
C23	0.7437(2)	0.8695(2)	0.95611(13)	0.0740(8)
H23	0.7568	0.8245	1.0004	0.089*
C24	0.7069(2)	1.00010(16)	0.82606(13)	0.0622(7)
H24	0.6942	1.0460	0.7821	0.075*
C25	0.8654(3)	1.12566(18)	0.52868(14)	0.0732(8)
H25	0.8827	1.1794	0.4921	0.088*
C26	0.7536(3)	1.08955(18)	0.52974(14)	0.0748(8)
H26	0.6967	1.1185	0.4934	0.090*
C27	0.7746(2)	0.82764(18)	0.88824(13)	0.0576(6)
H27	0.8085	0.7544	0.8873	0.069*
C28	0.2697(2)	1.01696(17)	0.77946(13)	0.0601(7)
C29	0.9230(2)	1.00457(16)	0.63415(13)	0.0571(6)
H29	0.9811	0.9759	0.6700	0.069*
C30	0.9501(3)	1.08345(17)	0.58058(14)	0.0709(7)
H30	1.0258	1.1077	0.5799	0.085*
C31	0.6763(3)	1.0409(2)	0.89386(16)	0.0884(9)
H31	0.6426	1.1141	0.8953	0.106*
C32	0.2679(2)	1.0097(2)	0.69779(14)	0.0812(8)
H32A	0.2183	1.0784	0.6754	0.122*
H32B	0.2192	0.9608	0.6967	0.122*
H32C	0.3651	0.9853	0.6698	0.122*
C33	0.3436(3)	1.09740(18)	0.78131(16)	0.0927(9)
H33A	0.3438	1.1026	0.8328	0.139*
H33B	0.2922	1.1655	0.7588	0.139*
H33C	0.4411	1.0745	0.7535	0.139*
C34	0.1116(2)	1.0594(2)	0.82164(16)	0.1087(12)
H34A	0.1095	1.0653	0.8734	0.163*
H34B	0.0619	1.0113	0.8201	0.163*
H34C	0.0651	1.1279	0.7977	0.163*
C35	0.7554(2)	0.66805(16)	0.50378(11)	0.0476(5)
C36	0.6516(2)	0.37565(15)	0.70472(12)	0.0515(6)
C37	0.9035(2)	0.68178(19)	0.47456(12)	0.0708(7)
H37A	0.9115	0.7113	0.4226	0.106*
H37B	0.9771	0.6140	0.4785	0.106*
H37C	0.9152	0.7287	0.5042	0.106*
C38	0.2690(2)	0.70444(18)	0.98075(12)	0.0608(7)
C39	0.5203(2)	0.38436(18)	0.76793(14)	0.0826(8)
H39A	0.5341	0.4082	0.8109	0.124*
H39B	0.5070	0.3162	0.7821	0.124*
H39C	0.4365	0.4342	0.7509	0.124*
C40	0.7824(2)	0.29342(17)	0.73114(15)	0.0849(9)
H40A	0.7998	0.3162	0.7735	0.127*
H40B	0.8651	0.2854	0.6906	0.127*
H40C	0.7650	0.2267	0.7460	0.127*

C41	0.7401(3)	0.5982(2)	0.45170(13)	0.0886(8)
H41A	0.7514	0.6310	0.4005	0.133*
H41B	0.6464	0.5899	0.4671	0.133*
H41C	0.8129	0.5299	0.4547	0.133*
C42	0.6386(2)	0.77496(19)	0.49799(13)	0.0867(9)
H42A	0.6476	0.8056	0.4462	0.130*
H42B	0.6487	0.8212	0.5288	0.130*
H42C	0.5457	0.7657	0.5153	0.130*
C43	0.1349(3)	0.7801(2)	1.02203(16)	0.1243(13)
H43A	0.1592	0.8344	1.0379	0.186*
H43B	0.0926	0.7423	1.0656	0.186*
H43C	0.0674	0.8121	0.9890	0.186*
C44	0.6250(3)	0.3376(2)	0.63811(15)	0.1060(10)
H44A	0.6074	0.2710	0.6537	0.159*
H44B	0.7082	0.3287	0.5978	0.159*
H44C	0.5427	0.3890	0.6207	0.159*
C45	0.3658(3)	0.6527(3)	1.03870(15)	0.1236(13)
H45A	0.3885	0.7063	1.0563	0.185*
H45B	0.4533	0.6024	1.0154	0.185*
H45C	0.3166	0.6169	1.0807	0.185*
C46	0.2367(3)	0.6167(2)	0.95644(17)	0.1373(13)
H46A	0.3243	0.5692	0.9308	0.206*
H46B	0.1699	0.6463	0.9228	0.206*
H46C	0.1952	0.5786	1.0001	0.206*
C47	1.0234(2)	0.47132(19)	0.84400(15)	0.0692(7)
C48	1.0621(3)	0.4404(2)	0.76691(16)	0.1125(12)
H48A	0.9863	0.4811	0.7401	0.169*
H48B	1.0751	0.3662	0.7691	0.169*
H48C	1.1501	0.4536	0.7411	0.169*
C49	1.1291(3)	0.4169(2)	0.89361(17)	0.1143(11)
H49A	1.0919	0.4428	0.9425	0.171*
H49B	1.2182	0.4306	0.8716	0.171*
H49C	1.1456	0.3418	0.8989	0.171*
H100	0.7506(17)	0.6622(14)	0.8061(10)	0.044(6)*

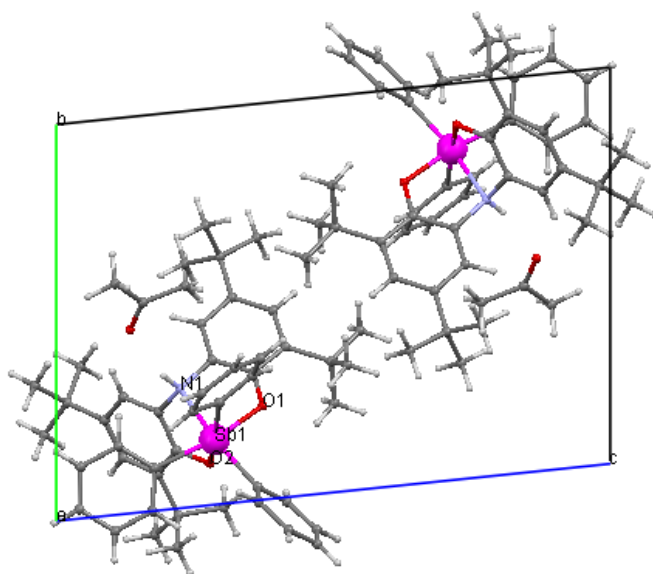


Рис. 2.8.3. Упаковка молекул в элементарной ячейке кристалла
 $\text{Sb}_1\text{N}_1\text{O}_3\text{C}_{49}\text{H}_{62}$.

Поскольку кристалл $\text{Sb}_1\text{N}_1\text{O}_3\text{C}_{49}\text{H}_{62}$ триклинный, для него была рассчитана степень инвариантности электронной относительно операции инверсии в позиции атома сурьмы (Sb1) (см. табл. 2.8.8). Результаты расчетов показали, что позиция сурьмы в кристалле псевдоинвариантна относительно операции центра инверсии с $\eta=0.403(1)$. Следовательно, локальная псевдосимметрия позиции сурьмы Sb1 может быть описана группой симметрии C_i со степенью инвариантности электронной плотности $\eta=0.403(1)$.

Рассмотрим еще один пример моноклинного кристалла, в элементарной ячейке которого есть два независимых атома сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$ [53]. Параметры рентгеноструктурного эксперимента и координаты атомов приведены в табл. 2.8.9 – 2.8.10, на рис. 2.8.4 приведена упаковка молекул.

Табл. 2.8.9.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента, выполненного для
кристалла $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$.

Формула	$\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$
M	1262.04
T, K	100(2)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	P 1 2 ₁ /c 1
a, Å	15.6219(3)
b, Å	15.7189(3)
c, Å	23.4812(4)
α , °	90
β , °	93.861(2)
γ , °	90
V, Å ³	5752.94(18)
Z	4
ρ , г/см ³	1.457
μ , мм ⁻¹	1.126
F(000)	2568
Размер кристалла, мм	1 x 0.5 x 0.1
Дифрактометр/ Излучение/ Монохроматор/ тип сканирования	Goniometer Xcalibur, detector: Sapphire3 / MoK α , $\lambda=0.71073$ Å/ графитовый/ ω скан
Область сбора данных по θ , град.	3.04 - 28.28
Интервалы индексов отражений	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-31 \leq l \leq 31$
Измерено отражений, всего/независимых/ с $I > 2\sigma(I)/R_{\text{Int}}$	61863/14252/10827/0.0329
Число уточняемых параметров	672
GOOF	1.02
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1=0.0295$ $wR_1=0.0697$
R-факторы по всем отражениям	$R_1=0.0461$ $wR_1=0.0725$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-2.134/1.841
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}/(\Delta/\sigma)_{\text{mean}}$	0.151/0.007

Табл. 2.8.10.

Координаты и изотропные или эквивалентные тепловые параметры атомов для кристалла $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$.

Атом	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
Sb1	0.187872(9)	0.576178(10)	0.182047(6)	0.01559(5)
Sb2	0.225108(10)	-0.016262(10)	0.280965(6)	0.01706(5)
O2	0.11640(10)	0.47299(10)	0.15764(7)	0.0193(3)
O4	0.15717(10)	0.62282(11)	0.10206(7)	0.0207(4)
O1	0.28117(10)	0.50871(11)	0.14305(7)	0.0203(4)
O5	0.27100(10)	0.67471(10)	0.18569(6)	0.0181(3)
C9	0.06693(15)	0.01390(16)	0.20254(10)	0.0213(5)
H9	0.0612	0.0628	0.2258	0.026*
C5	0.24391(15)	0.52534(15)	0.26015(10)	0.0189(5)
C2	0.15985(15)	0.42037(15)	0.12386(9)	0.0176(5)
C1	0.24731(14)	0.43857(15)	0.11685(9)	0.0172(5)
C8	0.13985(16)	-0.11763(17)	0.18256(10)	0.0236(5)
H8	0.1836	-0.1582	0.1921	0.028*
C7	0.13194(14)	-0.04517(16)	0.21569(10)	0.0189(5)
C10	0.29372(15)	0.38517(15)	0.08403(10)	0.0182(5)
H10	0.353	0.3963	0.0807	0.022*
C11	0.25605(15)	0.31494(15)	0.05539(9)	0.0190(5)
C13	0.12225(15)	0.35208(15)	0.09507(10)	0.0191(5)
H13	0.0634	0.3402	0.0995	0.023*
C15	0.20746(14)	0.69013(15)	0.09139(9)	0.0165(5)
C12	0.16823(15)	0.29927(15)	0.05924(9)	0.0187(5)
C19	0.18135(15)	-0.02367(15)	0.36341(10)	0.0183(5)
C21	0.24247(16)	-0.02938(18)	0.40949(11)	0.0276(6)
H21	0.3018	-0.033	0.4031	0.033*
C16	0.26728(14)	0.71801(15)	0.13523(9)	0.0155(5)
C20	0.09449(15)	-0.02003(17)	0.37166(10)	0.0232(5)
H20	0.0533	-0.0175	0.34	0.028*
C18	0.20276(14)	0.73287(16)	0.03992(10)	0.0210(5)
H18	0.1636	0.7136	0.01	0.025*
C17	0.31804(14)	0.78833(15)	0.12616(9)	0.0172(5)
H17	0.3577	0.807	0.156	0.021*
C23	0.26079(14)	0.10977(15)	0.26590(10)	0.0183(5)
C24	0.24578(16)	0.14544(17)	0.21131(10)	0.0237(5)
H24	0.2226	0.1116	0.1805	0.028*
C22	0.31265(14)	0.83253(15)	0.07462(10)	0.0185(5)
C25	0.26501(15)	0.23028(17)	0.20273(11)	0.0248(5)
H25	0.2545	0.255	0.166	0.03*

C29	0.12931(18)	-0.02470(18)	0.47330(11)	0.0297(6)
H29	0.1113	-0.0244	0.5111	0.036*
C27	0.29599(16)	0.15851(17)	0.31022(10)	0.0247(5)
H27	0.3064	0.1341	0.3471	0.03*
C28	0.06878(17)	-0.02016(18)	0.42750(11)	0.0286(6)
H28	0.0095	-0.0171	0.4341	0.034*
C26	0.29955(15)	0.27894(17)	0.24757(11)	0.0265(6)
H26	0.312	0.3373	0.2418	0.032*
C31	0.09696(16)	0.68014(16)	0.27027(10)	0.0229(5)
H31	0.147	0.6655	0.2934	0.027*
C34	0.33128(15)	0.53484(17)	0.27469(10)	0.0233(5)
H34	0.3653	0.5684	0.2513	0.028*
C37	0.31612(17)	0.24261(18)	0.30124(12)	0.0297(6)
H37	0.3413	0.2758	0.3317	0.036*
C38	0.21583(17)	-0.02965(19)	0.46438(11)	0.0316(6)
H38	0.2569	-0.0332	0.496	0.038*
C36	0.19519(16)	0.47468(16)	0.29454(10)	0.0231(5)
H36	0.1357	0.4666	0.2849	0.028*
C30	0.08488(15)	0.64649(15)	0.21566(10)	0.0188(5)
C39	0.25412(16)	0.80389(17)	0.03055(10)	0.0245(6)
C35	0.36901(17)	0.49593(18)	0.32281(11)	0.0278(6)
H35	0.4285	0.5034	0.3326	0.033*
C32	0.01041(16)	0.66834(17)	0.18237(11)	0.0263(6)
H32	0.0012	0.6463	0.1448	0.032*
C47	0.33369(15)	-0.09497(16)	0.28097(10)	0.0200(5)
C43	0.01905(16)	-0.07132(18)	0.12177(11)	0.0271(6)
H43	-0.0195	-0.0804	0.0893	0.033*
C50	0.33754(18)	0.30767(19)	-0.03271(11)	0.0311(6)
H50A	0.3742	0.272	-0.0551	0.047*
H50B	0.3685	0.3597	-0.021	0.047*
H50C	0.2853	0.3226	-0.056	0.047*
C48	0.31353(16)	0.25864(16)	0.02046(10)	0.0234(5)
C49	0.39686(18)	0.23468(19)	0.05575(12)	0.0339(6)
H49A	0.4326	0.199	0.0326	0.051*
H49B	0.3827	0.2032	0.0899	0.051*
H49C	0.4283	0.2866	0.0672	0.051*
C46	0.03697(18)	0.73505(18)	0.29160(12)	0.0318(6)
H46	0.0466	0.7582	0.3288	0.038*
C42	0.08292(17)	-0.12969(18)	0.13542(11)	0.0304(6)
H42	0.088	-0.1787	0.1123	0.036*
C41	0.32026(18)	0.44629(17)	0.35668(11)	0.0279(6)
H41	0.3465	0.4191	0.3895	0.033*
C40	0.23387(18)	0.43598(17)	0.34307(11)	0.0282(6)
H40	0.2005	0.4024	0.3668	0.034*
C44	0.01065(16)	0.00031(17)	0.15502(11)	0.0242(5)

H44	-0.0336	0.0403	0.1454	0.029*
C45	-0.05059(17)	0.72253(18)	0.20417(13)	0.0340(7)
H45	-0.1015	0.7363	0.1816	0.041*
C55	0.37075(16)	0.91018(17)	0.06930(11)	0.0259(6)
C62	0.17518(18)	0.19063(19)	-0.01880(12)	0.0334(6)
H62A	0.1498	0.1358	-0.0321	0.04*
H62B	0.1749	0.2293	-0.0521	0.04*
C61	0.09273(18)	0.15861(18)	0.06645(11)	0.0314(6)
H61A	0.0614	0.1141	0.0445	0.047*
H61B	0.0558	0.1827	0.0944	0.047*
H61C	0.1441	0.134	0.0863	0.047*
C64	-0.03694(18)	0.75592(18)	0.25838(13)	0.0363(7)
H64	-0.0781	0.7932	0.273	0.044*
C63	0.26706(18)	0.17569(18)	0.00375(12)	0.0325(6)
H63A	0.2984	0.1464	-0.0259	0.039*
H63B	0.2675	0.1379	0.0375	0.039*
C57	0.3475(2)	0.97854(18)	0.11277(12)	0.0374(7)
H57A	0.3847	1.0282	0.1094	0.056*
H57B	0.3555	0.9553	0.1515	0.056*
H57C	0.2874	0.9955	0.1051	0.056*
C52	0.47745(18)	-0.1974(2)	0.28904(13)	0.0366(7)
H52	0.527	-0.2326	0.292	0.044*
C59	0.11927(16)	0.22906(16)	0.02588(10)	0.0237(5)
C56	0.3598(2)	0.94831(19)	0.00910(12)	0.0366(7)
H56A	0.3517	1.0104	0.0134	0.044*
H56B	0.4147	0.9402	-0.0089	0.044*
C54	0.32565(17)	-0.18096(18)	0.29037(13)	0.0329(6)
H54	0.2705	-0.2051	0.2941	0.039*
C65	0.41383(17)	-0.05930(19)	0.27531(12)	0.0329(7)
H65	0.4193	0	0.2687	0.039*
C53	0.39764(19)	-0.23220(19)	0.29437(14)	0.0405(7)
H53	0.392	-0.2915	0.3008	0.049*
C60	0.03893(17)	0.26623(19)	-0.00653(12)	0.0357(7)
H60A	0.0081	0.2208	-0.0279	0.054*
H60B	0.0561	0.3101	-0.0331	0.054*
H60C	0.0015	0.2914	0.0208	0.054*
C58	0.46526(18)	0.8842(2)	0.08084(15)	0.0462(8)
H58A	0.502	0.9342	0.0775	0.069*
H58B	0.4801	0.8411	0.0529	0.069*
H58C	0.4738	0.8606	0.1194	0.069*
C51	0.48546(18)	-0.1108(2)	0.27934(14)	0.0450(8)
H51	0.5406	-0.0868	0.2755	0.054*
Cl1	0.41940(4)	0.64571(5)	0.03168(3)	0.03643(16)
Cl2	0.49099(4)	0.64674(5)	0.14909(3)	0.03822(17)
Cl3	0.50839(5)	0.49720(5)	0.07884(4)	0.04202(19)

C70	0.44146(17)	0.58403(19)	0.09387(12)	0.0309(6)
C66	0.2453(2)	0.8473(3)	-0.02803(13)	0.0535(11)
C67	0.1558(3)	0.8769(3)	-0.04309(16)	0.0856(16)
H67A	0.1382	0.9164	-0.0137	0.128*
H67B	0.117	0.8279	-0.0453	0.128*
H67C	0.1535	0.906	-0.0801	0.128*
C68	0.3011(7)	0.9221(7)	-0.0254(3)	0.412(11)
H68A	0.3283	0.9207	-0.0623	0.494*
H68B	0.2604	0.9704	-0.0286	0.494*
C80	0.2674(4)	0.7880(5)	-0.07411(16)	0.149(3)
H80A	0.3262	0.7674	-0.0664	0.223*
H80B	0.2628	0.8179	-0.1108	0.223*
H80C	0.2277	0.7397	-0.0755	0.223*
H01	0.3909(17)	0.5655(17)	0.1076(11)	0.021(7)*

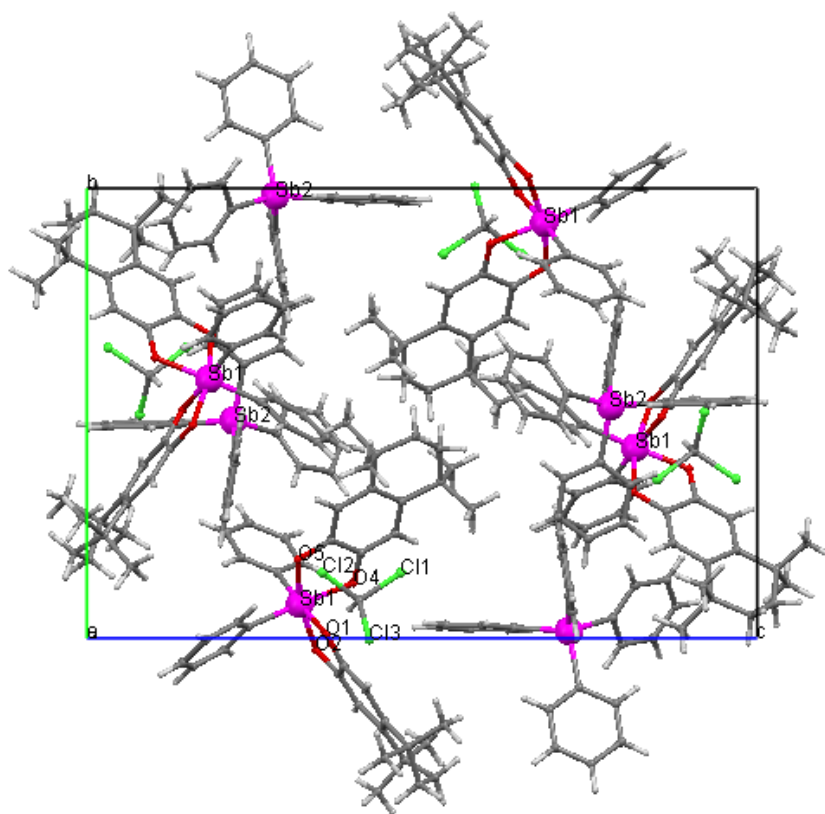


Рис. 2.8.4. Упаковка молекул в элементарной ячейке кристалла



В табл. 2.8.11 приведены результаты расчета степени инвариантности электронной плотности относительно тестовых операторов симметрии в позициях атомов сурьмы Sb1 и Sb2 (см. табл. 2.8.10). Оба атома сурьмы в

структуре кристалла $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$ занимают общие положения, следовательно, собственная симметрия позиций Sb1 и Sb2 описывается тривиальной группой C_1 . Ближайшее окружение атомов сурьмы Sb1 и Sb2 в кристалле $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$ различно, поскольку данные атомы входят в состав разных молекул (см. рис. 2.8.4). Как следует из результатов расчетов приведенных в табл. 2.8.11 позиции Sb1 и Sb2 кристалла $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$ не являются псевдосимметричными.

Табл. 2.8.11

Результаты расчета локальной симметрии для кристалла $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{C}_{65}\text{H}_{67}\text{Cl}_3$. Расчеты осуществлялись в позициях атомов сурьмы (Sb1 и Sb2).

№	Оператор симметрии	η
Sb1		
1	$\bar{1}$	0.104(1)
2	m_z	0.205(1)
3	m_x	0.206(1)
4	m_y	0.206(1)
5	2_z	0.102(1)
6	2_x	0.103(1)
7	2_y	0.203(1)
Sb2		
8	$\bar{1}$	0.104(1)
9	m_z	0.209(1)
10	m_x	0.205(1)
11	m_y	0.210(1)
12	2_z	0.103(1)
13	2_x	0.104(1)
14	2_y	0.205(1)

Рассмотрим метод исследования локальной псевдосимметрии позиций в разупорядоченных кристаллах. Локальная псевдосимметрия позиции атома или иона определяется его ближайшим окружением одной или несколькими координационными сферами. Соседние ячейки разупорядоченного кристалла, в общем случае, могут иметь различный элементный и

концентрационный состав, следовательно, симметрия функции электронной плотности для каждой позиции рассматриваемого атома или иона в различных ячейках может отличаться.

Для анализа локальной симметрии электронной плотности разупорядоченных кристаллов необходимо рассмотреть все возможные варианты заполнения элементарных ячеек кристалла. Затем следует провести оценку степени инвариантности функции электронной плотности кристалла для каждого варианта заполнения элементарной ячейки с помощью функционала (1.3.3).

Моделируя электронную плотность разупорядоченного кристалла необходимо использовать общие формулы (см. §2.2 и §2.3), соответствующие симметрии кристалла $P1$, поскольку разупорядоченная часть структуры может иметь произвольную конфигурацию заполнения ПСТ, что приводит к понижению симметрии модельного кристалла до тривиальной.

Рассмотрим алгоритм генерации частной элементарной ячейки разупорядоченного кристалла методом Монте-Карло. Пусть задана группа симметрии кристалла G и независимая часть атомной структуры кристалла. Для каждой независимой позиции атомной структуры кристалла заданной базовой точкой $\bar{x}_i$, в соответствии с группой симметрии G строятся ПСТ

$$\{\bar{x}_{i,j}\} = \bar{x}_{i,1}, \bar{x}_{i,2}, \dots, \bar{x}_{i,m}, \quad (2.8.1)$$

где i – порядковый номер независимой позиции кристалла в атомной структуре, m – кратность ПСТ. Правильная система точек (2.8.1) должна быть заселена атомами или ионами

$$\{a_{i,k}\} = a_{i,1}, a_{i,2}, \dots, a_{i,d}, \quad (2.8.2)$$

где d – количество сортов атомов заселяющих данную ПСТ. Вероятность заселения позиции $\bar{x}_{i,j}$ для каждого атома определяется соответствующим набором вероятностей

$$\{p_{i,k}\} = p_{i,1}, p_{i,2}, \dots, p_{i,d}. \quad (2.8.3)$$

Полная вероятность заселения позиции, при отсутствии вакансий, должна тождественно равняться единице. Если в структуре присутствуют вакансии, то вероятность их образования будет равна

$$p_i^v = 1 - \sum_{k=1}^d p_{i,k}, \quad (2.8.4)$$

где p_i^v вероятности образования вакансии для i -ой независимой позиции кристалла.

Теперь необходимо распределить атомы по m позициям $\{x_{i,j}\}$ согласно их вероятностям заселения, вакансии следует рассматривать как отдельный сорт «атомов» – пустоту. На практике удобно воспользоваться методом моделирования дискретной случайной величины. Как было показано ранее, сумма вероятностей заселения позиции атомами с учетом вакансий тождественно равна единице, тогда интервал от 0 до 1 условно можно представить, как показано на рис. 2.8.5.



Рис. 2.8.5. Иллюстрация к алгоритму заполнения ПСТ атомами.

Используя датчик случайных чисел, получим некоторое случайное число b , которое подчиняется равномерному случайному распределению и лежит в интервале от 0 до 1. Тогда сорт атома, который должен заселять текущую позицию j ПСТ можно определить из следующего соотношения

$$a_{i,j} = \begin{cases} a_{i,1}, \text{ при } 0 \leq b < p_{i,1} \\ a_{i,2}, \text{ при } p_{i,1} \leq b < p_{i,1} + p_{i,2} \\ \dots \\ a_{i,d}, \text{ при } p_{i,1} + \dots + p_{i,d-1} \leq b < p_{i,1} + \dots + p_{i,d} \\ \text{Вакансия, при } b \geq p_{i,1} + \dots + p_{i,d} \end{cases}. \quad (2.8.5)$$

По данной схеме заполняются все кристаллографические позиции в атомной структуре кристалла, что позволяет получить частную элементарную ячейку кристалла. За счет вероятностного характера заполнения элементарной ячейки кристалла в частных случаях возможно нарушение концентрационных соотношений заданных для исходного кристалла. Но для совокупности элементарных ячеек концентрационные соотношения выполняться будут, причем тем лучше, чем больше рассматриваемое число модельных ячеек.

Для анализа локальной псевдосимметрии позиции необходимо рассчитывать степень инвариантности электронной плотности относительно тестовых операторов для серии частных элементарных ячеек кристалла. В качестве количественной характеристики локальной псевдосимметрии позиции могут выступать следующие величины: максимальная и минимальная степень инвариантности электронной плотности относительно заданного оператора симметрии, дисперсия и средняя величина степени инвариантности электронной плотности относительно заданного оператора симметрии, а также другие статистические характеристики.

Максимальная и минимальная степень инвариантности электронной плотности относительно заданного оператора симметрии позволяет выяснить, в каких пределах в данном кристалле может меняться локальная псевдосимметрия исследуемой позиции. Средняя величина степени инвариантности электронной плотности относительно заданного оператора симметрии показывает, какова локальная псевдосимметрия позиции кристалла в среднем.

Примеры практического применения метода исследования локальной псевдосимметрии в разупорядоченных кристаллах приведены в главе 4 §4.2 и §4.3.

§ 2.9. О НЕКОТОРЫХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПСЕВДОСИММЕТРИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Ввиду сложности биологических объектов к ним трудно применить теорию симметрии в том виде, как это сделано для кристаллов. В процессе онтогенеза любого биологического объекта на его развитие оказывает влияние огромного числа внешних и внутренних факторов. В результате такого развития невозможно найти два совершенно одинаковых биологических объекта. Также невозможно найти реальный биологический объект, симметрия которого строго описывалась бы не тривиальной группой точечной симметрии по всем морфологическим признакам. Понятие симметрии биологического объекта биологами зачастую трактуется как субъективное восприятие геометрии с последующей формализацией. Другими словами, симметрию биологического объекта попросту идеализируют. В действительности любой биологический объект является псевдосимметричным [54].

Закономерно возникает вопрос возможности количественного описания степени симметричности произвольного биологического объекта. В работах [54-55] предложено описывать степень симметричности биологического объекта при помощи функционала аналогичного (1.3.3). Вместо функции распределения электронной плотности кристалла предлагается использовать матрицу яркости пикселей изображения биологического объекта

$$\eta_q[I] = \frac{\sum_{i,j} I_{i,j} I'_{i,j}}{\sum_{i,j} I_{i,j}^2}, \quad (2.9.1)$$

где q – оператор симметрии, I – исходная матрица яркости пикселей изображения биологического объекта, I' – преобразованная относительно оператора симметрии q матрица I . Яркость пикселей изображения биоло-

гического объекта является положительно определенной, скалярной, ограниченной величиной, следовательно, величина $\eta_q[I]$ может принимать значения в диапазоне от 0 до 1. При $\eta_q[I]=1$ изображение биологического объекта полностью инвариантно относительно q , при $\eta_q[I]=0$ изображение биологического объекта полностью асимметрично относительно преобразования q .

Следует отдельно обсудить процедуру подготовки изображения биологического объекта для применения в формуле (2.9.1). Изображение биологического объекта I должно быть представлено как дискретное распределение яркости пикселей в виде оттенков (градаций) серого цвета. Нулевое значение яркости пикселя соответствует черному цвету, а яркость равная 255 соответствует белому цвету. Области матрицы I не занятые изображением биологического объекта должны быть заполнены нулями (черным цветом).

В зависимости от задачи, поставленной исследователем, степень детализации объекта может свободно варьироваться посредством изменения размеров матрицы I . Представление изображения биологического объекта в виде матрицы I возможно в виде оттенков серого цвета и бинарного монохромного изображения. Бинарное монохромное изображение биологического объекта Ω строиться по следующему алгоритму

$$I_{i,j} = \begin{cases} I_{i,j} = 255, \text{при } I_{i,j} \in \Omega \\ I_{i,j} = 0, \text{при } I_{i,j} \notin \Omega \end{cases} \quad (2.9.2)$$

Если пиксель принадлежит изображению объекта Ω , ему присваивается максимальная яркость 255, в противном случае яркость пикселя равна нулю.

Матрицу I , сформированную согласно (2.9.2), применяют в тех случаях, когда исследователь хочет исключить влияние на степень симметричности биологического объекта его «тонкой структуры» (цвета, жилок листа, текстуры поверхности и т.п.).

В рамках междисциплинарного сотрудничества кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета и кафедры экологии биологического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского автором данной диссертационной работы был разработан комплекс компьютерных программ для исследования псевдосимметрии биологических объектов «BioPS».

Комплекс разработанных программ для исследования поворотной и зеркальной симметрии (билатеральной) имеет богатый набор возможностей пакетной обработке массива однотипных изображений, соответствующих экземплярам цветков одного вида. Применение в программе автокорреляционной функции позволяет выявлять локальные максимумы и скрытую периодичность угловых зависимостей поворотной симметрии. В программе реализовано вычисление статистических данных по симметрии и ее автокорреляции для массива объектов. Исходные и статистические данные представляются в программе как графически, так и в виде таблиц. Реализован полноценный экспорт файлов отчетов, содержащих результаты расчетов как по отдельному объекту, так и по их массиву.

Приведем пример из [54] исследования поворотной симметрии для реального биологического объекта. На рис. 2.9.1 приведена фотография цветка душистого табака, цифровое изображение которого обработано описанном программном комплексе «BioPS». На графиках зависимости поворотной симметрии от угла поворота (рис. 2.9.2, *а*) и автокорреллограммы (рис. 2.9.2, *б*) видны пять выраженных максимумов, что позволяет говорить о характерной для данного цветка оси симметрии 5-го порядка. Графики зависимости степени симметричности цветка относительно угла поворота, аналогичные показанному на рис. 2.9.2*а* принято называть симметрограммами.



Рис. 2.9.1. Изображение цветка душистого табака с осью поворотной симметрии 5-го порядка.

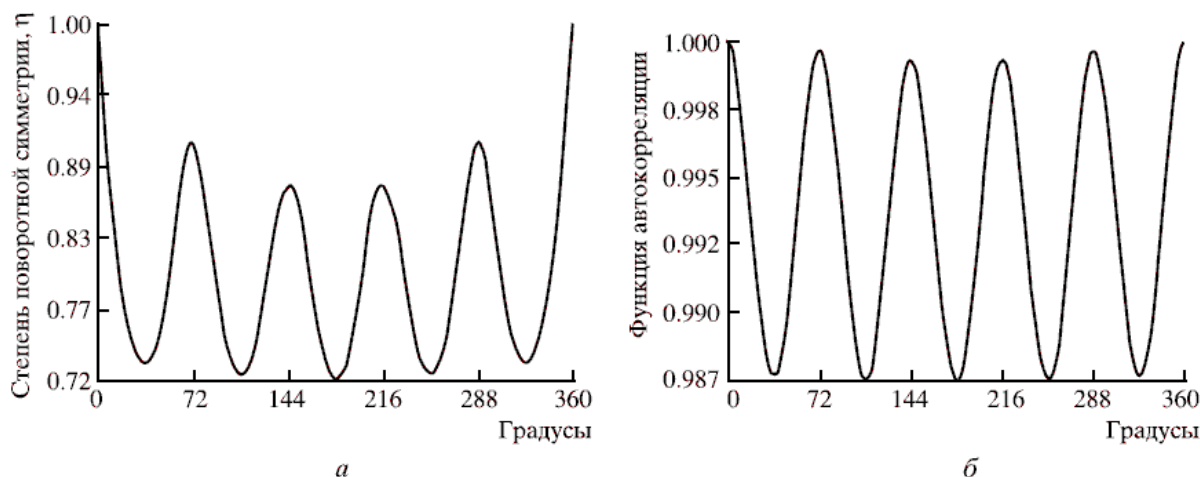


Рис. 2.9.2. Графики зависимости степени поворотной симметрии от угла поворота (*а*) и автокорреллограммы (*б*) для изображения цветка душистого табака.

Рассмотрим симметрограммы двух цветков, приближенно описываемых группой симметрии C_{5v} на примерах схематичного изображения актиноморфного и зигоморфного цветков (см. рис. 2.9.3). Заключение о том, что симметрия рассматриваемого актиноморфного цветка (рис. 2.9.3, *а*) приближенно описывается группой C_{5v} , содержащей шесть нетривиальных подгрупп: одну подгруппу C_5 и пять подгрупп C_s , подтверждается полученной симметрограммой (рис. 2.9.3, *в*). На графике хорошо видны пять

локальных максимумов при углах поворота $\sim 72^\circ, 144^\circ, \dots, 360^\circ (0^\circ)$, что говорит об оси симметрии 5-го порядка и дает основание провести пять плоскостей симметрии ($m_1, \dots, m_5$) через лепестки.

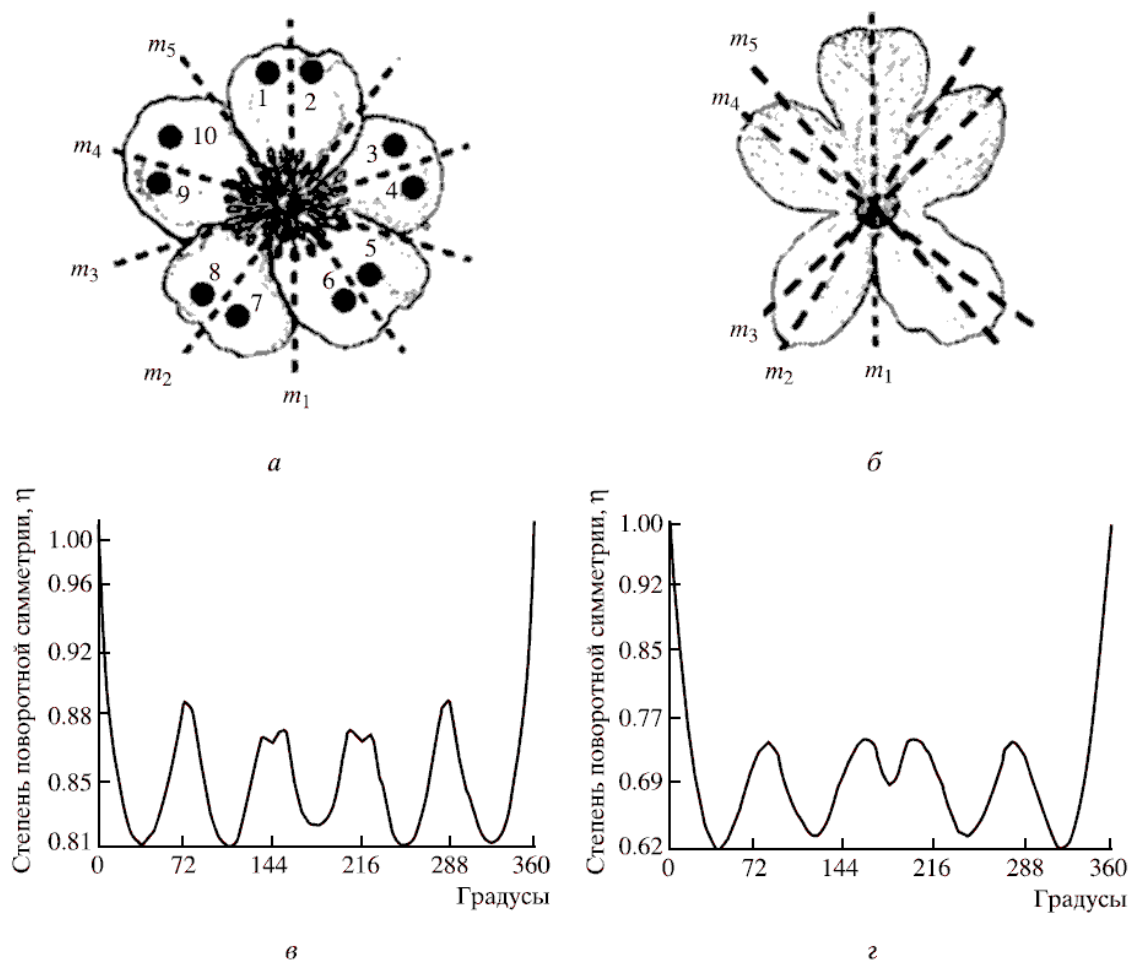


Рис. 2.9.3. Псевдосимметрия актиноморфного (а) и зигоморфного (б) цветков из работ [54, 56]. На а и б приведены симметрограммы для актиноморфного и зигоморфного цветков соответственно.

Количественная оценка степени симметрии этого актиноморфного цветка показывает, что минимальное значение поворотной симметрии среди значений ее локальных максимумов составляет $\eta = 0.87$ при углах поворота 147° и 230° . В свою очередь минимальное значение $\eta = 0.91$ для зеркального отражения имеет место в плоскости m_2 . Инвариантность (симметричность) данного цветка в целом может характеризоваться одной числовой характеристикой – минимальным значением симметричности среди

всех ее локальных максимумов для поворотной симметрии и степеней симметричности относительно зеркальных отражений. В данном случае это значение соответствует $\eta = 0.87$ для подгруппы C_5 .

Проведем аналогичную оценку степени симметричности зигоморфного цветка (рис. 2.9.3, б). Канонический анализ, описанный в [56], предполагает проведение только одной плоскости симметрии (m_1). Однако симметрограмма показывает наличие пяти локальных максимумов (рис. 2.9.3, г), что говорит об оси симметрии 5-го порядка. Другими словами, для зигоморфного (билатерально симметричного, или моносимметричного) цветка количественно показано наличие поворотной симметрии с минимальным значением $\eta = 0.74$. Анализ зеркальной симметрии показал, что минимальное значение $\eta = 0.65$ имеет место для плоскости m_4 . Таким образом, симметрия зигоморфного цветка также приближенно описывается группой C_{5v} . Однако инвариантность этого зигоморфного цветка может быть охарактеризована минимальным значением $\eta = 0.65$ для подгруппы C_5 .

Итак, применение теории групп и количественных оценок псевдосимметрии позволяет формализовать анализ различий в геометрии цветка. Несмотря на то, что в данном тестовом примере оба модельных цветка (актиноморфный и зигоморфный) описываются группой C_{5v} , минимальные значения степени симметричности дают возможность четко диагностировать их различия, описываемые подгруппой C_5 для актиноморфного цветка и подгруппой C_5 — для зигоморфного.

§ 2.10. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Все описанные ранее методы исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов получили свою реализацию в виде программного обеспечения ЭВМ. Наиболее используемые методы были реализованы в виде отдельных компьютерных программ, остальные вошли в состав библиотек.

Разработанное программное обеспечение практически всегда строилось по следующему принципу: первоначально разрабатывалась библиотека или группа динамических библиотек, содержащая реализацию тех или иных методов исследования. После отладки и тестирования работы методов велась разработка пользовательского интерфейса. Такая реализация программного обеспечения (ПО) ЭВМ позволяет разработанные методы в дальнейшем использовать для решения различных задач и создавать на базе готовых библиотек множество специализированного ПО.

Первой компьютерной программой автора данной работы была программа «Псевдосимметрия» разработанная в 2002 году. Программа «Псевдосимметрия» стала первой полнофункциональной программой с интерактивным графическим интерфейсом для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов. На основе данной программы была разработана лабораторная работа для студентов специализирующихся на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики (КЭФ) физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского [57]. В том же 2002 году были разработаны две компьютерные программы, на базе которых в последствие также были созданы лабораторные работы для студентов кафедры КЭФ: «X-Ray» – программа для обработки рентгеновских лауэграмм, «Point Groups» – программа для изучения точечной симметрии кристаллов [57].

В 2005 году была разработана программа для расчета фрактальной размерности конструктивных фракталов, результаты расчетов произведенных с помощью данной программы опубликованы в [58].

В 2006 году была закончена работа над комплексом динамических библиотек поддерживающих описанные ранее методы исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов (см. глава 2). Данный комплекс состоял из двух динамических библиотек: «PSLib32.dll» – в данной библиотеке были реализованы классы всех необходимых кристаллографических объектов (атом, атомная структура, оператор симметрии, атомный фактор, структурный фактор и т.д.) и описанные в главе 2 методы исследования псевдосимметрии кристаллов, «SymGroup32.dll» – вспомогательная библиотека, содержащая полный набор пространственных групп симметрии и набор наиболее важных методов работы с такими группами. Обе библиотеки были реализованы на языке программирования C++ (Visual Studio 2005). Поскольку возникла проблема использования данных библиотек в других средах разработки и использование разработанных методов другими пользователями, то было решено реализовать на базе этих библиотек COM-сервер (COM – Component Object Model). Данная технология компании Microsoft позволяет использовать библиотеки пользователям, работающим с любыми средами разработки ПО для операционной системы Windows. Таким образом, в том же 2006 году был создан COM-сервер «PSLib32Srv» объединяющий описанные ранее динамические библиотеки. Для удобства работы модуль «PSLib32Srv» оснащен библиотекой типов TLB, реализованной на языке описания COM/DCOM интерфейсов IDL, что позволяет пользователям получать заголовочные файлы интерфейсов реализованных на COM-сервере в автоматическом режиме и на нужном им языке программирования.

В том же 2006 г. была разработана мощная компьютерная программа «SuperSymmetry» для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов. Ядром данной программы стал описанный ранее COM-сервер

«PSLib32Srv». Реализация интерфейса программы «SuperSymmetry» была выполнена в среде разработки программного обеспечения Delphi 7. Перечислим кратко основные функции компьютерной программы «SuperSymmetry». Программа «SuperSymmetry» оснащена встроенным редактором атомных структур кристаллов, который позволяет задавать параметры элементарной ячейки кристалла, задавать и редактировать группу симметрии кристалла, редактировать атомный состав элементарной ячейки. Функция импорта структур данных программы «SuperSymmetry» совместима с большинством современных электронных баз данных структурной информации.

Программа «SuperSymmetry» позволяет производить расчет степени инвариантности относительно заданной группы операторов изометрического преобразования пространства. Операторы в программе «SuperSymmetry» можно задавать несколькими способами: классический метод ввода матрицы и вектора, символьный способ (аналог представления эквивалентной позиции в пространственных группах симметрии). Матрицы обобщенного поворота для не тривиальных задач (повороты относительно осей произвольного направления, отражения относительно произвольных плоскостей, аффинные преобразования (см. §2.2)) так же могут быть рассчитаны непосредственно в программе «SuperSymmetry».

В программе «SuperSymmetry» реализовано несколько видов функции атомного рассеяния для атомов и следующие методы исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов:

Метод расчета свертки структурных амплитуд – данный метод производит прямой расчет функционала (2.3.1), как было описано в §2.3. Данный метод наиболее точен, подходит для всех видов операторов преобразований, однако он наиболее медленный из всех реализованных.

Оптимизированный метод расчета свертки структурных амплитуд – Аналогичен предыдущему методу, но характеризуется более высокой скоростью расчета, которая достигается за счет того, что перед началом

расчета строиться карта структурных факторов. Данный метод более эффективен по сравнению с предыдущим, в особенности, если речь идет о расчетах степени инвариантности электронной плотности кристалла сразу относительно нескольких операторов симметрии. Однако использование данного метода требует значительного объема оперативной памяти компьютера, для хранения рассчитанной карты структурных факторов. Также данный метод не применим для расчетов, в ходе которых преобразованные индексы обратной решетки принимают не целые значения.

Вычисление степени инвариантности электрического потенциала – реализует расчет степени инвариантности электрического потенциала [19].

Метод определения максимальной псевдосимметрии – реализация метода описанного в §2.5.

Монте-Карло метод вычисления псевдосимметрии – реализован метод скоростного, приближенного расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла. Суммирование в (2.3.7) ведется по случайно сгенерированным индексам, такой метод расчета является достаточно грубым и может быть использован только как экспресс характеристика величины степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно заданного оператора преобразования.

Высокоскоростной метод вычисления псевдосимметрии – реализует оптимизированный метод вычисления функционала (2.3.1) по формуле (2.3.8).

Редактор результатов расчетов в программе «SuperSymmetry» оснащен функциями просмотра операторов симметрии, атомной структуры и т.д. Кроме того предусмотрена возможность экспорта результата в удобном для пользователя формате.

Программа «SuperSymmetry» и ее компоненты в настоящее время активно используются на физическом и химическом факультете ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

На основе COM-сервера «PSLib32Srv» в 2008 году под руководством автора данной диссертации, Кашуриным А.В. была разработана специализированная компьютерная программа «Symmetry of Garnet» предназначенная для исследования локальной симметрии кристаллов. Результаты исследования локальной симметрии кристаллов со структурой граната, полученные при помощи программы «Symmetry of Garnet», были опубликованы в [59], а также обсуждаются в главе 4 данной работы.

В рамках междисциплинарного и межкафедрального сотрудничества в 2008 году автором был разработан комплекс «BioPS» для исследования симметрии биологических объектов. В состав комплекса вошли две программы «BioPSLeaf» и «BioPSFlower» предназначенные для исследования латеральной симметрии листовых пластин и поворотной симметрии соцветий соответственно. Данное программное обеспечение было успешно применено для проведения экологического мониторинга некоторых районов Нижегородской области. В 2010 году на биологическом факультете ННГУ им. Н.И. Лобачевского Нижегородцевым А.А. была успешно защищена кандидатская диссертация, основные результаты которой были получены при помощи комплекса «BioPS».

С 2007 года автором данной диссертационной работы ведется разработка комплекса кристаллографических программ «CrystalLib.NET» на базе кроссплатформенной технологии C# .NET. Ядром «CrystalLib.NET» является библиотека «CrystalLib» в составе, которой реализованы наиболее важные кристаллографические классы, позволяющие применять эту библиотеку для решения множества прикладных кристаллографических задач. Также в данной библиотеке содержатся основные физические параметры атомов, необходимые во многих кристаллографических задачах: число электронов атома, заполнение электронных оболочек, масса атома, ионные, атомные и ковалентные радиусы, массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения для наиболее популярных длин волн, возможные валентности химических элементов и т.д. В составе библиотеки

«CrystalLib» находится расширенный список пространственных групп симметрии кристаллов включающий в себя практически все возможные модификации пространственных групп симметрии (более 500 групп). Данная библиотека включает в себя все функции, реализованные в «PSLib32Srv» ранее, но на качественно новом уровне с немного измененной архитектурой классов. Кроме того, «CrystalLib» содержит много новых методов исследования: расчет электрического поля и его симметрии в кристаллах (см. §2.4), исследование «запрещенного» объема пространственных групп симметрии [60], анализ межатомных длин связей, работа с основным кристаллографическим форматом файлов CIF, методы быстрого преобразования Фурье (см. §2.7), некоторые численные методы и т.д.

С использованием библиотеки «CrystalLib» были разработаны следующие полезные программы, входящие в пакет «CrystalLib.NET».

«**BondStatistic**» – программа для исследования межатомных расстояний. Позволяет создавать и интерпретировать базы данных статистической информации о длинах межатомных связей в выбранной группе кристаллов.

«**GStruct3D**» – интерактивная оболочка для расшифровки и уточнения атомных структур кристаллов. Позволяет практически полностью в интерактивном, графическом режиме решать и уточнять атомные структуры кристаллов [51-53]. Программа «GStruct3D» является надстройкой к широко известному кристаллографическому комплексу SHELX97 [50].

«**XRayPublisher**» – программа для подготовки рентгеноструктурной информации к печати в отечественных и зарубежных журналах.

Работа над пакетом программ «CrystalLib.NET» продолжается до настоящего времени, описанные программы активно используются на кафедре КЭФ в течение нескольких лет.

С 2008 года под руководством автора данной работы, Сорокиным А.В., ведется разработка компьютерной кристаллографической программы «CrystalloGraf» предназначенной для проведения сравнительного топологического и кристаллохимического анализа атомных структур кристаллов.

Данная программа также использует некоторые элементы пакета «Crystal-Lib.NET».

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ $(\eta-r)$ -ДИАГРАММ

§ 3.1. МЕТОД $(\eta-r)$ -ДИАГРАММ

В данном параграфе приводится описание метода анализа результатов систематического исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов. Как уже ранее отмечалось, псевдосимметрия является важным свойством кристаллов, в связи с чем актуальными становятся исследования, направленные на систематическое изучение псевдосимметрии в известных структурах кристаллов. Эти исследования позволят детально изучить причины возникновения псевдосимметрии, получить статистические закономерности свойств псевдосимметричных кристаллов, что в дальнейшем облегчит поиск кристаллов с заданными физическими свойствами.

Предлагаемый метод $(\eta-r)$ -диаграмм для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов позволяет в значительной степени облегчить анализ результатов систематического исследования псевдосимметрии кристаллов.

Описание метода $(\eta-r)$ -диаграмм: В § 2.1 было доказано, что псевдосимметричный кристалл $(G \subset T)$ может быть описан максимально $(N-1)$ величиной степени инвариантности электронной плотности, где N индекс подгруппы G в группе T . Обозначим как t_i операторы симметрии образующие левые смежные классы при разложении группы T по подгруппе G (см. (2.1.1)). Тогда каждому псевдосимметричному кристаллу будет соответствовать вектор значений степеней инвариантности электронной плотности

$$(\eta_{t_1}[\rho(\vec{r})], \eta_{t_2}[\rho(\vec{r})], \dots, \eta_{t_{N-1}}[\rho(\vec{r})]). \quad (3.1.1)$$

В качестве критерия псевдосимметричности кристалла примем условие (см. § 1.4)

$$\eta_i[\rho(\vec{r})] > \frac{1}{2}. \quad (3.1.2)$$

Как уже отмечалось, повышение симметрии атомных фрагментов кристаллических структур по сравнению с группой симметрии кристалла в целом может происходить за счет того, что один или несколько атомов располагаются по специальным правильным системам точек (ПСТ), для которых характерна более высокая симметрия [1]. Кроме того, повышение симметрии атомных фрагментов может быть также связано с повышением симметрии совокупности (суперпозиции) правильных систем. Если псевдосимметрия возникает за счет повышения симметрии одной специальной правильной системы точек, то в псевдосимметричных структурах по этой ПСТ должны располагаться атомы с наибольшим атомным номером, т.е. наиболее «тяжелые» атомы структуры. Будем также характеризовать кристаллические структуры величиной степени тяжести атомной структуры кристалла r , которая определяется как

$$r = \frac{Z_T}{\left(\sum_{j=1}^N Z_j^2 \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3.1.3)$$

где Z_T – атомный номер наиболее «тяжёлого» атома в структуре, N – число атомов в элементарной ячейке кристалла. Величина r характеризует вклад атомов с наибольшим атомным номером в распределение электронной плотности в данной атомной структуре. Для разных кристаллических структур величина r может изменяться в пределах от 0 до 1.

В зависимости от числа «тяжелых» атомов в кристаллическом пространстве и от их атомных номеров величина r может приобретать разные значения, в том числе, близкие к предельным. Величина r очень мала для структур с очень большим количеством атомов в элементарной ячейке, у которых приблизительно одинаковы атомные номера. Величина r равна 1

для кристаллов химических элементов, в которых на одну элементарную ячейку приходится один атом. Для других значений числа «тяжелых» атомов n в элементарной ячейке величина $r_{\max}$ может быть представлена в виде

$$r_{\max} = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (3.1.4)$$

Так для структур с двумя «тяжелыми» атомами в элементарной ячейке $r_{\max} \approx 0.71$, с четырьмя - $r_{\max} = 0.5$ и т.д.

В итоге каждый кристалл будет характеризоваться вектором следующего вида

$$(r, \eta_{t_1}[\rho(\vec{r})], \eta_{t_2}[\rho(\vec{r})], \dots, \eta_{t_{N-1}}[\rho(\vec{r})]), \quad (3.1.5)$$

где r – степень тяжести, $\eta_{t_i}[\rho(\vec{r})]$ – степень инвариантности электронной плотности относительно оператора t_i , размерность вектора равна N – индексу подгруппы G в группе T .

Результаты расчета степени инвариантности электронной плотности и сравнительный анализ результатов для множества кристаллических структур удобно производить с помощью специальных диаграмм. В общем случае можно рассматривать многомерные диаграммы, по одной оси которой отложены величины степени тяжести атомных структур исследуемых кристаллов r , а по другим – степени инвариантности электронных плотностей атомных структур кристаллов относительно различных операций симметрии. Каждый кристалл на такой диаграмме представляется точкой с радиус вектором (3.1.5). На практике удобнее пользоваться двумерными диаграммами, по одной оси такой диаграммы откладывается степень тяжести атомной структуры, по другой степень инвариантности функции электронной плотности кристалла относительно выбранной операции симметрии (например, $(r, \eta_{t_i}[\rho(\vec{r})])$).

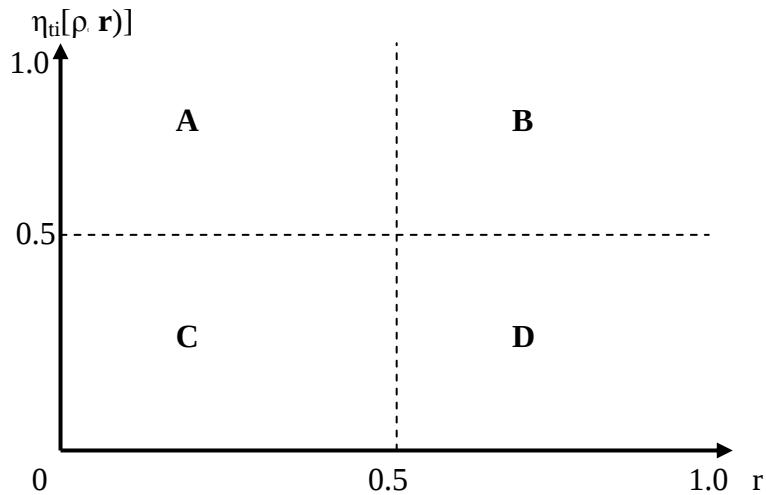


Рис. 3.1.1. Поле для размещения двумерной диаграммы распределения степеней инвариантности электронных плотностей кристаллов по степеням тяжести.

На рис. 3.1.1 представлено поле для размещения двумерной диаграммы распределения степеней инвариантности электронных плотностей атомных структур кристаллов по степеням тяжести. По вертикальной оси откладываются значения степени инвариантности электронных плотностей кристаллов $\eta_{t_i}[\rho(\vec{r})]$ относительно оператора симметрии t_i , а по горизонтальной оси – величины r , вычисленные по формуле (3.1.3).

Для удобства анализа результатов поле каждой диаграммы разделено на 4 области. Область A ($0.5 \leq \eta_{t_i}[\rho(\vec{r})] \leq 1$; $0 \leq r \leq 0.5$) соответствует атомным структурам с высокой псевдосимметрией и малой величиной r . В эту область попадают кристаллы, которые образованы атомами с близкими атомными номерами. В таких структурах псевдосимметрия обуславливается взаимным упорядочением различных правильных систем точек, по которым располагаются атомы в элементарной ячейке.

Область B ($0.5 \leq \eta_{t_i}[\rho(\vec{r})] \leq 1$; $0.5 \leq r \leq 1$) содержит псевдосимметричные атомные структуры, которые содержат «тяжелые» атомы. Эти атомы вносят основной вклад в функцию электронной плотности кристалла, и они чаще всего определяют псевдосимметричные свойства данных кристаллов.

Область C ($0 \leq \eta_i[\rho(r)] \leq 0.5$; $0 \leq r \leq 0.5$) содержит атомные структуры, состоящие из атомов с приблизительно одинаковыми атомными номерами и с низкой псевдосимметрией. Область D ($0 \leq \eta_i[\rho(r)] \leq 0.5$; $0.5 \leq r \leq 1$) содержит не псевдосимметричные кристаллы, в состав которых входит один или несколько «тяжелых» атомов.

Диаграммы описанного вида можно строить для любых выборок кристаллов: распределений по группам пространственной симметрии, структурным типам, типам упаковки и т.д.

Диаграммы позволяют решать две важные исследовательские задачи. Во-первых, они наглядно и компактно представляют результаты исследования большого количества кристаллов. Во-вторых, все рассматриваемые структуры автоматически делятся на четыре группы по величине и причинам возникновения псевдосимметрии, что значительно упрощает анализ полученных результатов.

§ 3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ И ИНВЕРСИОННОЙ ПСЕВДОСИММЕТРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ $(\eta$ -r)-ДИАГРАММ

Рассмотрим теперь множество кристаллов органических и элементоорганических соединений, которые не могут быть описаны в терминах плотнейших упаковок. Для таких кристаллов нельзя ввести понятие псевдосимметричного структурного типа, и анализ их псевдосимметрических свойств необходимо проводить путем прямого расчета степени инвариантности электронной плотности относительно трансляционных и поворотных операций симметрии с использованием структурной информации, которая содержится в соответствующих базах данных. В данном параграфе мы приведем результаты анализа структур, приведенных в одной из версий Кембриджского Банка структурных данных (CCDC, Release 2005) [61]

Как мы уже отмечали, каждый кристалл может быть охарактеризован одновременно несколькими значениями степени инвариантности относительно разных представителей смежных классов разложения группы T по группе G . Кроме того для каждой конкретной структуры величина $\eta_t[\rho(\vec{r})]$ зависит не только от вида операции t , но и от положения соответствующего этой операции элемента симметрии в элементарной ячейке. Поэтому при расчетах необходимо рассчитывать величины $\eta_t[\rho(\vec{r})]$ для множества точек, характеризующих положение соответствующего элемента симметрии в независимой части элементарной ячейки.

В качестве интегральной характеристики псевдосимметричности атомной структуры (трансляционной, инверсионной, поворотной относительно оси порядка n и т.д.) примем максимальное значение степени инвариантности для всех возможных положений соответствующего элемента симметрии в элементарной ячейке.

Для каждой кристаллической структуры, содержащейся в Кембриджском Банке структурных данных, рассчитывались степени инвариантности (1.3.3) для операций параллельного переноса и инверсии. При исследовании трансляционной псевдосимметрии расчет производился относительно следующей группы псевдотрансляций: $\vec{t} = \left(\frac{i}{m} \vec{a} + \frac{j}{n} \vec{b} + \frac{k}{p} \vec{c} \right)$, где m, n, p, i, j, k – малые целые числа от 0 до 16. Для каждой группы симметрии определялся собственный набор чисел m, n, p, i, j и k , позволяющий исключить расчет величины степени инвариантности относительно трансляций, которые либо являются трансляциями кристаллической решетки, либо заведомо не могут приводить к федоровскому повышению симметрии [1].

При исследовании инверсионной псевдосимметрии для каждого кристалла предварительно определялись возможные точки с рациональными координатами, в которых могут располагаться центры инверсии (например, частные позиции и точки «экстраординатных» правильных систем [20]). Кроме того, методом, описанном в §2.5 определялись потенциальные точки расположения центра псевдоинверсии. Каждому кристаллу ставились в соответствие максимальные из рассчитанных величин $\eta_i[\rho(\vec{x})]$ относительно трансляций и инверсии.

Метод расчета функционала (1.3.3) описан в §2.3. В упрощенной форме формулы для расчета степени инвариантности функции электронной плотности относительно трансляции $\vec{a}$ и относительно инверсии в точке с радиус-вектором $\vec{r}$ имеют вид:

$$\eta_{\vec{a}}[\rho(\vec{x})] = \frac{\sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos(2\pi(ha_x + ka_y + la_z))}{\sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2}. \quad (3.2.1)$$

$$\eta_{\vec{r}}[\rho(\vec{x})] = \frac{\sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \exp(4\pi i(h\tau_x + k\tau_y + l\tau_z))}{\sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2}. \quad (3.2.2)$$

Результаты расчетов, приведенные в данном параграфе, были получены при помощи оригинального программного обеспечения построенного на базе библиотеки «PSLib32.dll» (см. §2.10)

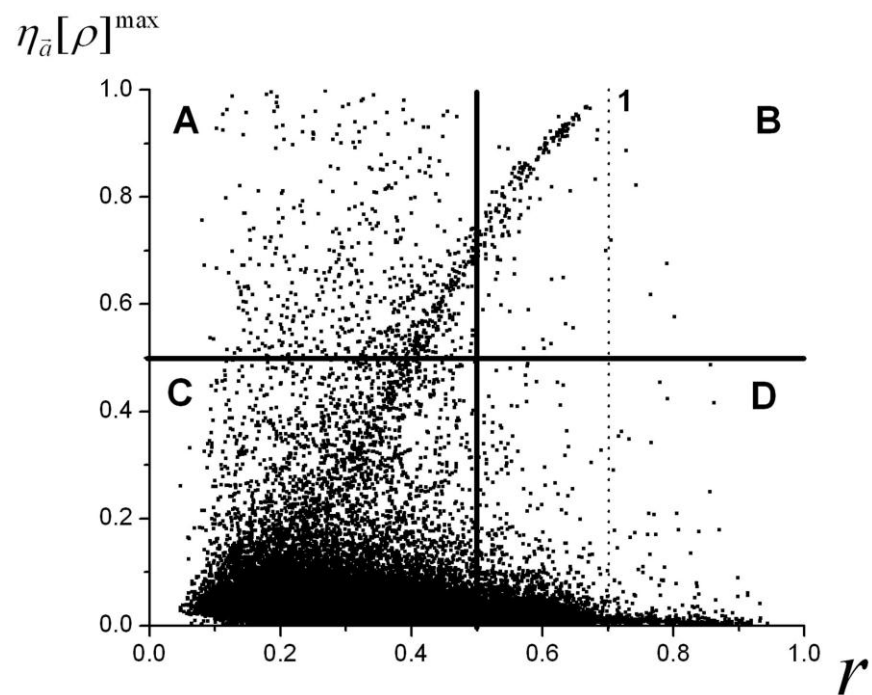
Всего в использованной версии Кембриджского Банка Структурных Данных было обнаружено 211162 кристалла с полным набором характеристик необходимых для проведения расчетов. При этом степень инвариантности относительно параллельных переносов рассчитывалась для всех структур, а степень инвариантности относительно инверсии – для 60708 кристаллов, симметрия которых описывается нецентросимметричными пространственными группами. В приложении I приведены результаты исследований инверсионной и трансляционной псевдосимметрии органических и элементоорганических кристаллов (приложение I, табл. 1 и 2).

На рис. 3.2.1 приведены $(\eta-r)$ -диаграммы для кристаллов, описываемых пространственными группами $P\bar{1}$ (а) и $P\frac{2_1}{b}$ (б), представлены результаты расчетов для 62026 структур с симметрией $P\bar{1}$, и 103647 структур с симметрией $P\frac{2_1}{b}$.

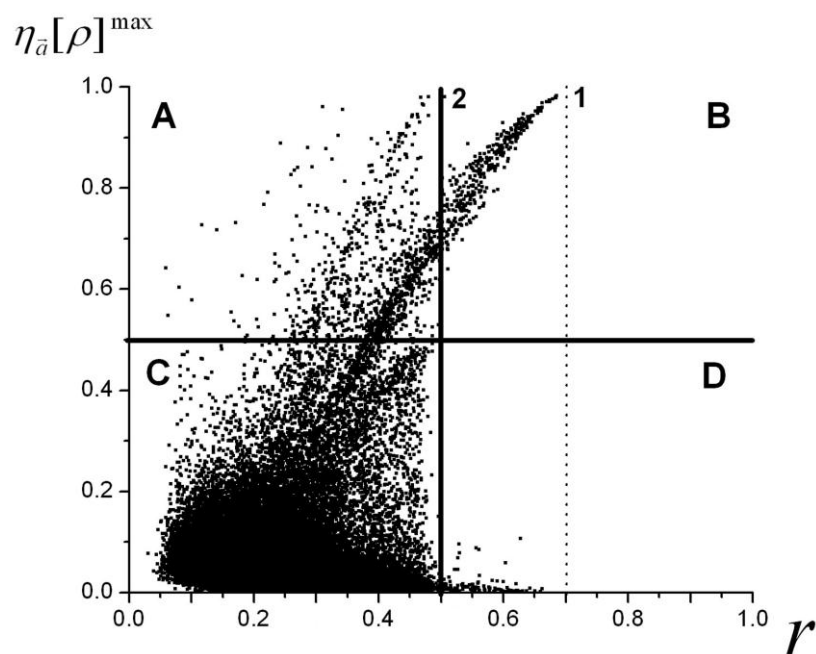
Для группы $P\bar{1}$ число псевдосимметричных структур, попавших в области A и B , равно соответственно 673 и 198 структур, что составляет около 1.4% от всего числа структур с данной группой симметрии. Для группы $P\frac{2_1}{b}$ число псевдосимметричных структур в областях A и B равно соответственно 3955 и 931, что составляет около 4.7 % от всего числа структур с такой симметрией. Распределение псевдосимметричных структур по областям A и B диаграммы свидетельствует о том, что трансляционная псевдосимметрия в этих пространственных группах значительно чаще обусловлена повышением симметрии суперпозиции разных ПСТ, по которым располагаются атомы в элементарной ячейке.

На диаграммах можно заметить характерные последовательности, на которых располагается часть точек. Последовательности отвечают атом-

ным структурам кристаллов, которые характеризуются разным числом ПСТ, занятых «тяжелыми» атомами.



(a)



(б)

Рис. 3.2.1. Диаграмма $\eta - r$ трансляционной псевдосимметрии кристаллов, описываемых пространственными группами симметрии $P\bar{1}$ (а) и

$$P\frac{2_1}{b} \text{ (б).}$$

Рассмотрим последовательность 1 на рис. 3.2.1(а). Как видно из диаграммы для образующих эту последовательность кристаллов максимальное значение величины r составляет $r_{\max} \approx 0.71$ (показана пунктирной линией), а величина $\eta_i[\rho(\vec{x})]^{\max}$ стремится к единице. Из формулы (3.1.4) следует, что эта последовательность образована атомными структурами кристаллов, содержащими два «тяжелых» атома в элементарной ячейке. Это же подтвердил и непосредственный анализ достаточно большого числа структур, образующих эту последовательность.

Имеются два варианта расположения двух «тяжелых» атомов в структурах с симметрией $P\bar{1}$, для которых характерна значительная трансляционная псевдосимметрия (область B на рис. 3.2.1(а)). Первый – когда два симметрично независимых «тяжелых» атома с приблизительно равными атомными номерами заселяют частные позиции группы $P\bar{1}$, т.е. располагаются в центрах инверсии. Второй вариант реализуется тогда, когда два «тяжелых» атома располагаются по специальной ПСТ, например, $(\frac{1}{4}00)$, $(\frac{3}{4}00)$ или находятся вблизи этих точек.

Все точки на диаграмме с $r > 0.71$ относятся к кристаллам с одним «тяжелым» атомом в элементарной ячейке, что может быть лишь в том случае, когда тяжелый атом находится в частной позиции в центре инверсии. Такая ПСТ не обладает дополнительной симметрией, поэтому псевдосимметрия в данной в таких структурах возникает за счет упорядочения положения более легких атомов.

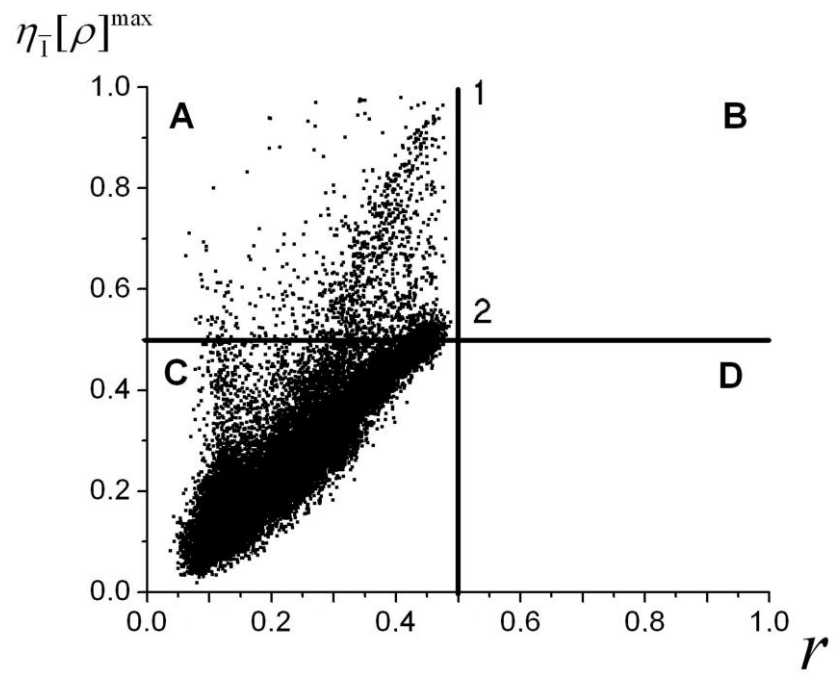
Аналогичная $(\eta - r)$ -диаграмма для группы симметрии $P\frac{2_1}{b}$ (см. рис. 3.2.1(б)) также демонстрирует наличие явно выраженных последовательностей. Последовательности 1 и 2 соответствуют атомным структурам со значительной трансляционной псевдосимметрией, содержащим соответственно два и четыре «тяжелых» атома в элементарной ячейке. Об этом свидетельствует тот факт, что предельное значение величины r составляет $r_{\max} \approx 0.71$ для последовательности 1, и $r_{\max} = 0.5$ для последовательности 2.

Последовательность 1 образована кристаллами с тяжелыми атомами, которые занимают 2-кратные частные ПСТ, для которых характерно сокращение трансляции, например, позиции Уайкова (Wyckoff positions) $2a$ $(0,0,0)$, $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. На последовательности 2 располагаются кристаллы с тяжелыми атомами, которые занимают 4-кратные общие ПСТ с такими значениями координат, при которых характерно сокращение трансляции. Такой правильной системой точек может быть, например, $\left(x, y, \frac{1}{4}\right)$, $\left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}\right)$, $\left(\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right)$, $\left(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}\right)$ [20].

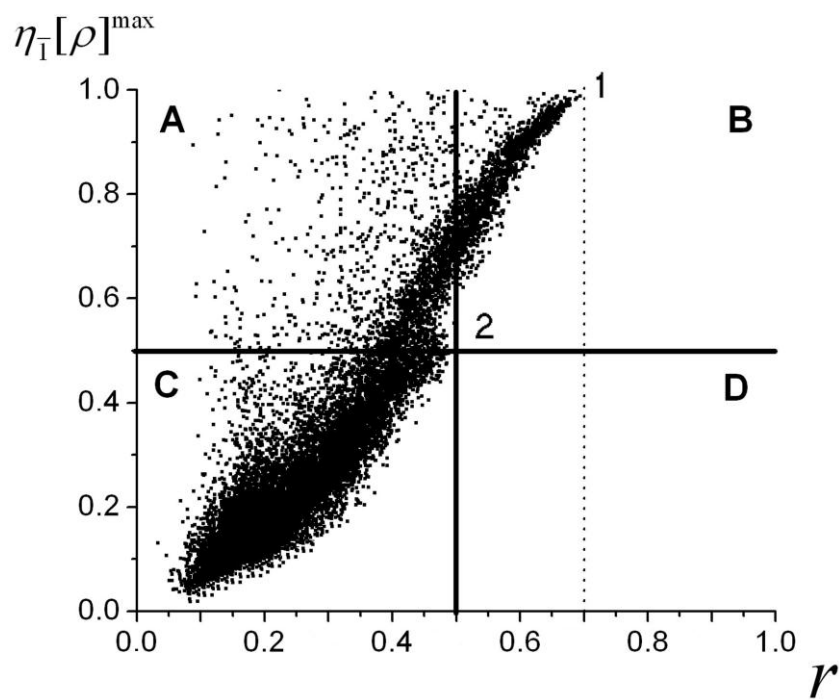
Пространственная группа $P\frac{2_1}{b}$ не имеет ПСТ с кратностью, равной 1.

Отсюда следует, что на диаграмме отсутствуют кристаллы с $r > 0.71$.

Согласно результатам, приведенным в приложении I табл. 2, приблизительно в 90% псевдосимметричных кристаллов наличие псевдотрансляций обусловлено специальным расположением ПСТ, заселяемых атомами. В остальных 10% атомных структурах кристаллов повышение симметрии обусловлено наличием «тяжелых» атомов.



(a)



(б)

Рис. 3.2.2. Диаграмма $\eta-r$ инверсионной псевдосимметрии кристаллов, описываемых пространственной группой симметрии $P2_12_12_1$ (а) и $P2_1$ (б).

Анализ инверсионной псевдосимметрии кристаллов производится аналогично. В качестве примера на рис. 3.2.2 приведены соответствующие диаграммы $\eta-r$ для нецентросимметричных пространственных групп $P2_12_12_1$ (а) и $P2_1$ (б).

На рис. 3.2.2(а) представлены результаты, рассчитанные для 23347 атомных структур кристаллов, характеризующихся пространственной группой симметрии $P2_12_12_1$. Для данной пространственной группы характерна одна общая ПСТ кратности 4 с координатами $\left\{ (x, y, z); \left(\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \right); \left(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \right) \right\}$. Частные ПСТ отсутствуют. Отсюда следует, что число атомов любого сорта в элементарной ячейке (в том числе и «тяжелых») не может быть меньше 4, а величина $r \leq 0.5$.

Среди атомных структур данной группы симметрии обнаружено всего 6.2% псевдосимметричных кристаллов. Область диаграммы А содержит 1441 атомных структуры, часть из которых образует последовательность 1. Повышение симметрии в структурах, расположенных на последовательности 1, обусловлено расположением «тяжелых» атомов по ПСТ, которые характеризуются дополнительным центром инверсии. Так, например, ПСТ с координатами $\left\{ (0,0,0); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right\}$ инвариантна относительно инверсии в точке с координатами (0,0,0).

Последовательность 2 с предельной степенью инвариантности 0.5 также образована кристаллическими структурами, в составе которых также имеется четыре «тяжелых» атома. В отличие от структур последовательности 1, на последовательности 2 располагаются такие кристаллы, у которых относительно центра симметрии инвариантно только два из четырех «тяжелых» атомов. Таким свойством обладает любая ПСТ группы $P2_12_12_1$, одна из координат которой равна $\frac{1}{4}$, например, ПСТ

$\left\{ \left(x, y, \frac{1}{4} \right); \left(\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{3}{4} \right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} \right); \left(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} \right) \right\}$. Действительно, две первые и две последние точки попарно инварианты относительно инверсии в точке с координатами $\left(\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2} \right)$, однако в целом данная правильная система нецентросимметрична.

Пространственная группа $P2_1$ представлена на диаграмме 14122 атомными структурами, из которых около 22.8% являются псевдосимметричными (см. рис. 3.2.2(б)). Предельным значением величины r для атомных структур данной группы симметрии является 0.71. Это связано с тем, что в группе $P2_1$ нет частных ПСТ, а кратность общей ПСТ равна двум. Область диаграммы A содержит 1730 атомные структуры, в большинстве из которых повышение симметрии происходит за счет упорядочения некоторой части правильных систем точек заселенных атомами. Область B содержит 1485 атомные структуры, большая часть из которых расположена на последовательности 1.

Инверсионная псевдосимметрия кристаллических структур, описываемых пространственной группой $P2_1$, в основном характеризуется следующими особенностями. Можно заметить [22], что любая ПСТ этой группы точно инвариантна относительно своего локального центра инверсии. При этом вся структура, естественно, остается нецентросимметричной. Если в структуре имеется правильная система, занятая «тяжелым» атомом, то значительная часть электронной плотности инвариантна относительно локального центра инверсии, отвечающего этой правильной системе. Другими словами, все структуры, описываемые пространственной группой $P2_1$ и содержащие «тяжелые» атомы, являются псевдосимметричными. Среди 230 пространственных групп симметрии имеются 48 групп, любая ПСТ которых центросимметрична (локально центросимметричные группы). Их список приведен в [22].

Таким образом, последовательность 1 на диаграмме 3.2.2(б) образована кристаллами с двумя «тяжелыми» атомами, а последовательность 2 – кристаллами с четырьмя тяжелыми атомами в элементарной ячейке. Дополнительное повышение симметрии у некоторых структур (точки которых располагаются на диаграммах выше указанных последовательностей) связано с тем, что сразу несколько ПСТ, по которым расположены атомы, инвариантны относительно одного локального центра инверсии.

Подытоживая вышеизложенное, можно утверждать, что возникновение инверсионной псевдосимметрии в исследованных атомных структурах кристаллов главным образом обусловлено заселением атомами совокупности ПСТ, инвариантных относительно одного центра инверсии. Число таких кристаллов составляет 82% от всех исследованных кристаллов псевдосимметричных относительно операции инверсии (см. приложение I табл. 1). В остальных 18% кристаллов повышение симметрии обусловлено наличием «тяжелых» атомов.

В табл. 3.2.1 и 3.2.2 приведены результаты расчетов псевдосимметрии для наиболее распространенных групп симметрии кристаллов. В таблице 3.2.3 приведены обобщенные данные по числу псевдосимметричных структур кристаллов органических и элементоорганических соединений по сингониям.

Из табл. 3.2.1 - 3.2.3 видно, что псевдосимметрия является довольно распространенным явлением в мире кристаллов органических и элементоорганических соединений. При этом инверсионная псевдосимметрия встречается гораздо чаще, чем трансляционная. Согласно полученным результатам, 4.7% атомных структур, от числа исследованных, характеризуются наличием псевдотрансляций. Около 20% исследованных кристаллов, описываемых нецентросимметричными группами симметрии, оказались псевдоцентросимметричными. Более высокая распространенность инверсионной псевдосимметрии кристаллов, на наш взгляд, обусловлена наличием локально-центросимметричных групп симметрии.

Табл. 3.2.1.

Результаты расчета трансляционной псевдосимметрии в наиболее распространенных группах симметрии.

№ группы симметрии по [21]	Символ группы	Число псевдосимметричных структур (в скобках % к общему числу структур)	Число структур в областях (η -г) диаграмм	
			А	В
1	P1	2347(1.2%)	23	5
2	$P\bar{1}$	62026(1.4%)	673	198
4	P2 ₁	15230(0.5%)	61	18
5	C2	1951(7.9%)	147	7
7	Pc	1137(5.7%)	52	13
9	Cc	3041(7.6%)	231	0
11	P2 ₁ /m	1647(3.3%)	49	6
12	C2/m	1359(21.1%)	280	7
13	P2/c	1608(7.6%)	102	21
14	P2 ₁ /c	103647(4.7%)	3955	931
15	C2/c	21916(9.8%)	2154	0
18	P2 ₁ 2 ₁ 2	1109(1.9%)	18	3
19	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	20153(0.4%)	75	0
20	C222 ₁	259(20.8%)	54	0
29	Pca2 ₁	2062(3.6%)	74	0
33	Pna2 ₁	4252(3.3%)	142	0
36	Cmc2 ₁	475(9.7%)	46	0
41	Aba2	275(22.2%)	61	0
43	Fdd2	393(9.9%)	39	0

Табл. 3.2.2.

Результаты расчета инверсионной псевдосимметрии в наиболее распространенных группах симметрии.

№ группы симметрии по [21]	Символ группы	Число псевдосимметричных структур (в скобках % к общему числу структур)	Число структур в областях (η -r) диаграмм	
			А	В
1	P1	185(32%)	55	130
4	P21	3215(23%)	1730	1485
5	C2	719(32%)	641	78
7	Pc	285(29%)	163	122
8	Cm	80(59%)	44	36
9	Bb	1087(39%)	1087	0
18	P 2 ₁ 2 ₁ 2	231(19%)	167	64
19	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	1442(6%)	1441	0
20	C222 ₁	136(28%)	136	0
29	Pca2 ₁	521(27%)	521	0
31	Pmn2 ₁	129(62%)	81	48
33	Pna2 ₁	1658(40%)	1658	0
36	Cmc2 ₁	269(55%)	269	0

Табл. 3.2.3.

Число псевдосимметричных структур кристаллов органических и элементоорганических соединений по сингониям

	Триклин- ная	Моноклин- ная	Ромбиче- ская	Тетрагональ- ная	Гексагональ- ная	Кубиче- ская
Инверсионная псевдосимметрия						
Общее число исследо- ванных нецентросим- метричных кристаллов	576	20362	33794	3426	2053	496
Число псевдоосиммет- ричных кристаллов (в скобках %)	185 (32.1%)	5406 (26.5%)	5109 (15.1%)	717 (20.9%)	510 (24.8%)	91 (18.3%)
Трансляционная псевдосимметрия						
Общее число исследо- ванных структур	64371	151739	49935	4676	4522	340
Число псевдосиммет- ричных структур	899 (1.4%)	8068 (5.3%)	3022 (6.1%)	584 (12.5%)	303 (6.7%)	36 (10.6%)

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СИММЕТРИЙНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

§ 4.1. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИЙ-НИОБИЙ-ГАЛЛИЕВЫХ ГРАНАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЭРБИЯ

Благодаря сочетанию совокупности таких физических свойств и характеристик, как оптическая однородность, изотропия показателей преломления, высокая механическая прочность и теплопроводность, кристаллы со структурой граната, допированные ионами редкоземельных элементов, занимают особое место среди многообразия лазерных материалов. В последнее время в качестве активных сред для лазеров с диодной полупроводниковой накачкой используются кристаллы гранатов с разупорядоченной кристаллической структурой, активированные редкоземельными (РЗ) ионами. Широкие полосы поглощения РЗ ионов в таких кристаллах обеспечивают меньшую критичность к вариациям спектра излучения лазерных диодов, используемых в качестве источников накачки. Неоднородно уширенные спектры люминесценции РЗ ионов в кристаллах с разупорядоченной структурой обеспечивают возможность получения перестраиваемой лазерной генерации, а также позволяют получать ультракороткие импульсы генерации в режиме синхронизации мод.

К кристаллам с разупорядоченной кристаллической структурой относятся кристаллы кальций-ниобий-галлиевого граната (КНГГ). Для них характерна более низкая (1430 - 1470 °С) температура плавления по сравнению с кристаллами иттрий-алюминиевых гранатов, что позволяет синте-

зировать кристаллы КНГГ в платиновых тиглях, упрощая технологию их получения.

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства ионов Nd^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} в кристаллах КНГГ рассматривались в работах [62-72]. Однако, насколько нам известно, к настоящему времени не проводилось рентгеноструктурного анализа для кристаллов КНГГ с различными значениями концентраций ионов активатора Er^{3+} .

В данном разделе приведены результаты рентгеноструктурного исследования четырех кристаллических образцов концентрационного ряда кристаллов КНГГ, активированных ионами эрбия. Концентрация ионов эрбия в образцах варьировалась от 0 до 12.4 ат.%. Исследованные кристаллы были получены методом Чохральского из расплава.

Для проведения рентгеноструктурного исследования использовались образцы, обкатанные в шарики с диаметром приблизительно 0.25 мм. Рентгеновский дифракционный эксперимент был проведен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с каппагонометром (MoK_α излучение, режим трубки 50/40 кВ/мА, графитовый монохроматор) и CCD детектором SAPPHIRE III. Все рентгеновские эксперименты проводились при температуре 100 К. Основные параметры экспериментов и CSD-номера полной структурной информации в базе данных неорганических соединений ICSD [28] приведены в табл. 4.1.1.

Табл. 4.1.1

Основные параметры рентгеновских экспериментов для кристаллов КНГГ:Er³⁺. В строке 2 приведены концентрации ионов Er в кристаллах КНГГ:Er, определенные на рентгеновском флуоресцентном микроанализаторе «Camebax»

Номер образца	1	2	3	4
C _{Er} , ат. %	0.00	0.9	6.2	12.4
Химическая формула	Ca _{2.84(2)} Nb _{1.71(18)} Ga _{2.92(2)} O ₁₂	[Ca _{2.84(1)} Er _{0.02(1)}] Nb _{1.81(1)} Ga _{2.89(1)} O ₁₂	[Ca _{2.70(1)} Er _{0.17(1)}] Nb _{1.8(1)} Ga _{3.16(1)} O ₁₂	[Ca _{2.67(12)} Er _{0.03(1)}] Nb _{1.87(11)} Ga _{2.84(13)} O ₁₂
CSD-№ [28]	421039	421622	421623	421624
Излучение, Å	MoKα, 0.71073			
Монохроматор	Графитовый			
Параметр ячейки, Å	12.4796(2)	12.45310(10)	12.4450(3)	12.45520(10)
T, K	100(2)			
Диаметр образца, мм	0.25(3)			
Дифрактометр	Oxford diffraction Gemini S, CCD detector Sapphire III			
Тип сканирования	ω			
μ, мм ⁻¹	11.523	12.691	14.038	14.714
Учет поглощения, T _{min} , T _{max}	Сфера [73], 0.8614, 0.8622	Сфера [73], 0.7828, 0.9406	Сфера [73], 0.4831, 0.5027	Сфера [73], 0.75875, 1.00
θ _{max} , град	30.3	30.38	45.0587	34.7829
Область h, k, l	-17≤h≤17 -17≤k≤17 -17≤l≤17	-17≤h≤17 -15≤k≤17 -17≤l≤17	-17≤h≤4 -17≤k≤6 -13≤l≤7	-16≤h≤17 -17≤k≤16 -17≤l≤17
Число измеренных рефлексов	11963	11717	1960	8336
Число независимых рефлексов	251	251	237	251
Рефлексов с	239	239	203	231

I > 2σ(I)				
Метод уточнения	МНК по F ²			
Весовая схема	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0197P)^2 + 10.3554P]$, где $P=(F_o^2+2Fc^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0100P)^2 + 15.6284P]$, где $P=(F_o^2+2Fc^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0151P)^2 + 0.8049P]$, где $P=(F_o^2+2Fc^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0122P)^2 + 26.1263P]$, где $P=(F_o^2+2Fc^2)/3$
Число уточняемых параметров	23	25	25	25
R_{int}	0.031	0.0272	0.0174	0.0258
R₁	0.018	0.0176	0.0195	0.0208
wR₂	0.061	0.0435	0.0369	0.0545
S	1.50	1.441	1.192	1.471
Δρ_{max}/Δρ_{min}, э/Å³	0.131/-0.443	0.111/-0.325	0.137/-0.351	0.156/-0.496
Программы	SHELX97 [50], WinGX [74], GStruct3D			

Атомная структура уточнялась методом наименьших квадратов в полноматричном приближении в программном комплексе SHELX97 [50] и оболочке WinGX [74].

На первом этапе уточнения тепловые параметры уточнялись как изотропные. Для ионов, заселяющих одну и ту же кристаллографическую позицию, тепловые параметры принимались как эквивалентные во всем процессе уточнения атомной структуры кристалла. После уточнения атомной структуры в изотропном приближении и определения приблизительных значений заселенностей в течение несколько циклов структура уточнялась в анизотропном приближении с фиксированными заселенностями. После этого последовательно уточнялись заселенности и тепловые параметры ионов по отдельности в каждой позиции.

Одновременное уточнение всех параметров на начальной стадии уточнения было невозможно в связи с нестабильностью процесса оптимизации функционала метода наименьших квадратов. Наблюдалась сильная корреляция между тепловыми параметрами и параметрами заселенности

атомов. Поглощение рентгеновского излучения учитывалось по сферической модели образца [75].

В ходе эксперимента было установлено, что все исследуемые образцы серии КНГГ:Er³⁺ имеют кубическую элементарную ячейку и описываются пространственной группой симметрии $Ia\bar{3}d$. Все позиции, заселенные катионами, являются частными и их координаты не меняются с введением активаторной примеси. Ионы кислорода располагаются по общей правильной системе точек 96h. В табл. 4.1.2 приведены полученные структурные формулы и координаты атомов кислорода в кристаллах КНГГ:Er³⁺. Структурные формулы приведены в соответствии с заселяемыми позициями в структуре граната: 24c, 16a, 24d, 96h [21], знаком □ обозначены вакансии [62, 63].

На рис. 3.3.1 представлены карты разностного распределения электронной плотности для моделей атомных структур кристаллов КНГГ:Er³⁺. Нетрудно заметить, что доля остаточной электронной плотности возрастает при увеличении концентрации ионов эрбия. Для образца №1 (C_{Er}=0%) в окрестности позиции 24c наблюдается несколько пиков остаточной электронной плотности. Высоты этих пиков невелики и приблизительно соответствуют случайным флуктуациям электронной плотности за счет погрешностей в экспериментальных данных. Образцы №2 и №3 (C_{Er}=0.9%, C_{Er}=6.2%), аналогично образцу №1, имеют остаточную электронную плотность в непосредственной близости от позиции 24c.

С ростом концентрации ионов эрбия в кристалле происходит, рост высот пиков остаточной электронной плотности. На наш взгляд, это может быть связано либо с ангармонизмом тепловых колебаний ионов кальция и эрбия, либо с ухудшением качества кристаллов. Ухудшение качества кристаллов с ростом концентрации ионов эрбия подтверждается ростом фактора R_{int}, снижением числа рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ и как следствие повышением фактора недоверности (см. табл. 4.1.1).

На ухудшение качества кристаллов с ростом концентрации ионов эрбия также указывали результаты рентгенотопографических исследований, которые были выполнены на плоскопараллельных пластинках, из которых в последствии были получены сферические образцы для рентгеноструктурного анализа. На основе полученных рентгеновских топограм было установлено, что образцы кристаллов КНГГ имеют блочно-мозаичное строение, с ростом концентрации ионов эрбия происходит резкое уменьшение размеров блоков, при концентрациях $C_{Er} > 6.2\%$ средние размеры блоков становятся меньше 0.1 мм.

На разностном синтезе электронной плотности для образца №4 ($C_{Er}=12.4\%$) (см. рис. 4.1.1 (г)) в непосредственной близости от позиции 24с присутствует небольшой пик некомпенсированной электронной плотности. Величина этого пика ниже средней остаточной электронной плотности для данной атомной структуры. Наличие этого пика может свидетельствовать о наличии в позиции 24с неучтенных нами примесей тяжелых элементов.

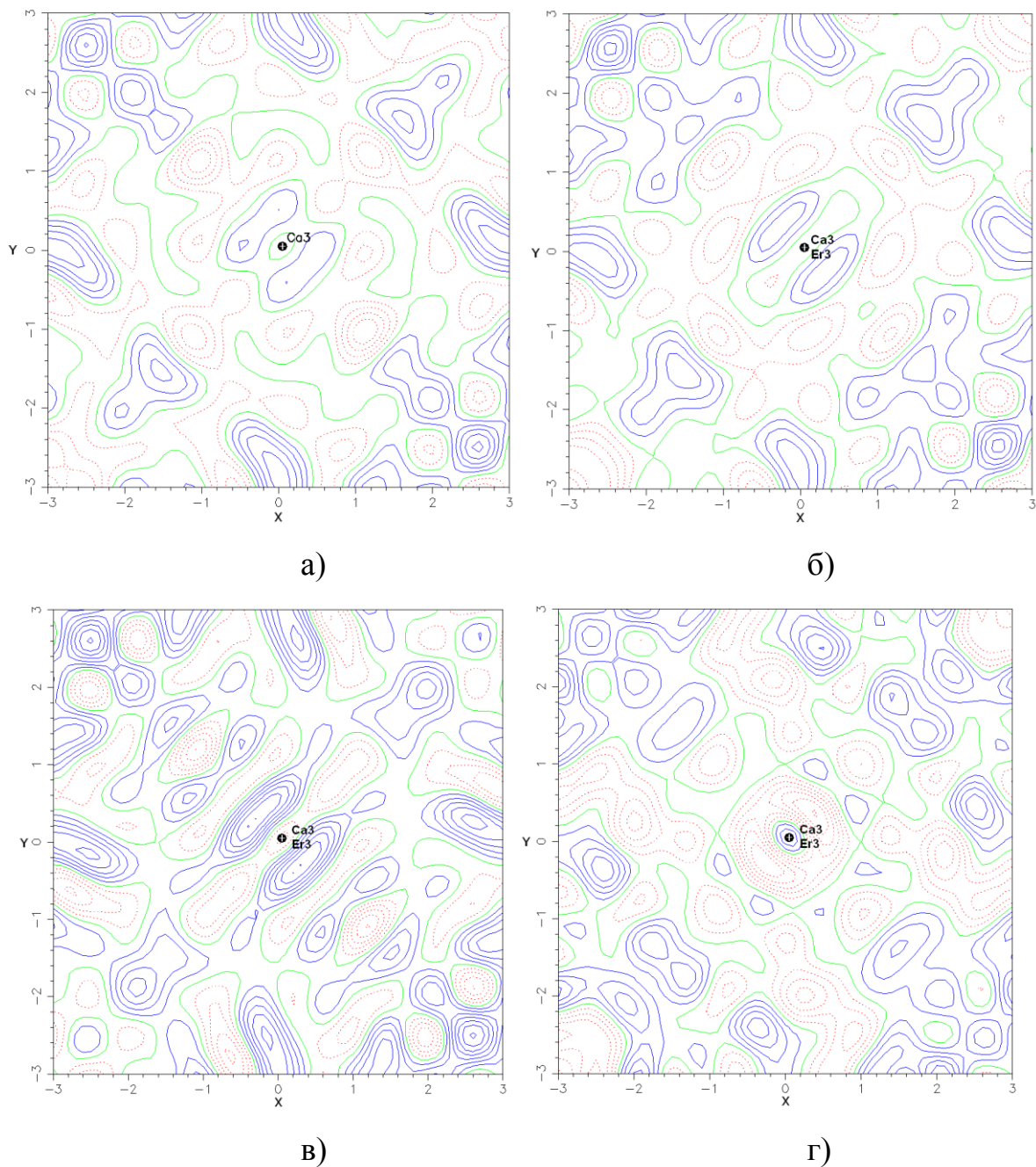


Рис. 4.1.1. Карты разностного распределения электронной плотности для моделей атомных структур кристаллов КНГГ:Er³⁺: а) образец №1 C_{Er}=0%; б) образец №2 C_{Er}=0.9%; в) образец №3 C_{Er}=6.2%; г) образец №4 C_{Er}=12.4%. Все распределения электронной плотности представляют собой сечения параллельные плоскости ХУ проходящие через позицию заселенную ином кальция. Масштаб по осям Х и Y указан в ангстремах.

Позиция 24d с симметрией S_4 (см. табл. 4.1.2) заселена катионами галлия и ниобия, анионное окружение данной позиции соответствует координации тетраэдра. Координационные углы кислород-металл-кислород (О-М-О) и катион-анионные расстояния для данной позиции приведены в табл. 4.1.3 и 4.1.4.

Тетраэдр, образованный анионным окружением позиции 24d, не является правильным, однако все межионные расстояния металл-кислород одинаковы (см. табл. 4.1.3). Если для правильного тетраэдра углы О-М-О составляют $109^{\circ}28'$, то в данной структуре соответствующие углы меняются в пределах от $113.88(6)^{\circ}$ до $113.94(6)^{\circ}$ и от $100.97(11)^{\circ}$ до $100.86(11)^{\circ}$ с ростом концентрации ионов эрбия (см. табл. 4.1.4).

Позиция 16a с симметрией S_6 также заселяется катионами ниобия и галлия. Катионы в данной позиции имеют октаэдрическую координацию, катион-анионные расстояния и координационные углы О-М-О приведены в табл. 4.1.3 и 4.1.5. В данной позиции доля ионов ниобия значительно превышает долю ионов галлия [62, 63]. Анионный октаэдр в позиции 16a также является немного искаженным, с ростом концентрации ионов эрбия координационные углы О-М-О претерпевают следующие искажения: от $93.22(7)^{\circ}$ до $93.38(8)^{\circ}$ и от $86.78(7)^{\circ}$ до $86.63(8)^{\circ}$ с ростом концентрации эрбия. В позиции 16a расстояния металл-кислород в октаэдре одинаковы, аналогично позиции 24d.

Позиция 24c с симметрией D_2 заселяется ионами кальция и активаторной примесью [62, 63]. Катион-анионные расстояния и координационные углы О-М-О для данной позиции приведены в табл. 4.1.3 и 4.1.6. Катионы в данной позиции имеют 8-кратную анионную координацию. Межионные расстояния металл-кислород для данного координационного полиэдра принимают два возможных значения, указанные в табл. 4.1.3. Данный координационный полиэдр можно представить как суперпозицию ближних и дальних ионов кислорода, причем число ближних и дальних

ионов кислорода одинаково и равно четырем. Средняя разность межионных расстояний металл-кислород для ближних и дальних ионов кислорода составляет $0.11(2)$ Å. С изменением концентрации ионов эрбия координационные углы O-M-O также претерпевают незначительные изменения, лежащие в пределах одного градуса.

Полученные в наших моделях расстояния металл-кислород и координационные углы с учетом погрешностей совпадают с соответствующими расстояниями и углами для КНГГ:Nd³⁺, приведенными в [62]. В [62] сообщается также о наличии небольшого количества ионов кальция в позиции 16a. Нам не удалось надежно установить факт заселения ионами кальция данной позиции. Вероятность заселения кальцием позиции 16a должна быть довольно низкой, поскольку ионный радиус данного иона в октаэдрической координации значительно больше аналогичных радиусов ионов галлия и ниобия ($r^{\text{Ca}}=1.00$ Å, $r^{\text{Ga}}=0.62$ Å, $r^{\text{Nb}}=0.64$ Å).

Установлено уменьшение параметра элементарной ячейки с увеличением концентрации эрбия от $12.4796(2)$ Å до $12.45520(10)$ Å (см. табл. 4.1.1).

Для всех образцов (см. табл. 4.1.2) были обнаружены вакансии в некоторых катионных позициях. Факт наличия катионных вакансий в кристаллах КНГГ был описан в [62, 63]. Вакансий в анионных (кислородных) позициях зафиксировано не было.

Внедрение ионов эрбия в структуру кристаллов КНГГ существенно сказывается на распределении ионов галлия и ниобия в элементарной ячейке (табл. 4.1.2). Однако четкой зависимости между концентрационными соотношениями ниобия и галлия в заселяемых ими позициях и концентрацией ионов эрбия в кристалле не наблюдается.

Полученные нами параметры элементарной ячейки кристаллов КНГГ:Er³⁺ меньше полученных в [62] для КНГГ:Nd³⁺ ($a=12.507(2)$ Å). Помимо кристаллохимических причин данное расхождение значений параметров элементарных ячеек кристаллов обусловлено эффектом теплового

расширения, поскольку эксперимент, приведенный в [62], выполнялся при комнатной температуре.

Концентрации эрбия, определенные в результате рентгеноструктурного анализа кристаллов КНГГ:Er, совпадают в пределах погрешностей с аналогичными значениями, полученными методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (см. табл. 4.1.1).

Табл. 4.1.2.

Структурные формулы и координаты атомов кислорода в кристаллах
КНГГ:Er³⁺.

Номер образца	Структурная формула	X _o	Y _o	Z _o
1	(Ca _{2.84(2)} □ _{0.17(2)}) (Nb _{1.57(1)} Ga _{0.36(16)} □ _{0.07(19)}) (Ga _{2.56(12)} Nb _{0.14(15)} □ _{0.30(19)}) (O ₁₂)	0.44904(13)	0.14766(13)	0.03071(14)
2	(Ca _{2.84(1)} Er _{0.02(1)} □ _{0.14(1)}) (Nb _{1.57(1)} Ga _{0.39(1)} □ _{0.05(1)}) (Ga _{2.50(1)} Nb _{0.24(1)} □ _{0.26(1)}) (O ₁₂)	0.44901(12)	0.14782(12)	0.03083(12)
3	(Ca _{2.70(1)} Er _{0.17(1)} □ _{0.13(1)}) (Nb _{1.38(1)} Ga _{0.69(1)}) (Ga _{2.47(1)} Nb _{0.42(1)} □ _{0.11(1)}) (O ₁₂)	0.44878(7)	0.14796(7)	0.03041(7)
4	(Ca _{2.67(1)} Er _{0.30(1)} □ _{0.03(1)}) (Nb _{1.79(1)} Ga _{0.10(1)} □ _{0.11(1)}) (Ga _{2.74(1)} Nb _{0.08(1)} □ _{0.18(1)}) (O ₁₂)	0.44866(14)	0.14794(15)	0.03059(14)

Табл. 4.1.3.

Катион-анионные расстояния в кристаллах КНГГ:Er³⁺.

Номер образца	24d M-O, Å	16a M-O, Å	24c M-O, Å
1	1.8494(17)	1.9867(17)	2.4107(17) 2.5292(17)
2	1.8433(15)	1.9847(15)	2.4059(15) 2.5239(15)
3	1.8451(12)	1.9849(12)	2.4000(12) 2.5188(12)
4	1.8460(18)	1.9872(18)	2.4043(18) 2.5198(18)

Табл. 4.1.4.

Координационные углы для катионов в позиции 24d (тетраэдр) в кристаллах КНГГ:Er³⁺.

Номер образца	1	2	3	4
Углы O-M-O, °	113.88(6)	113.87(5)	114.02(4)	113.94(6)
	113.88(6)	113.88(5)	114.01(4)	113.94(6)
	100.97(11)	100.98(9)	100.73(7)	100.87(11)
	100.97(11)	100.98(9)	100.72(7)	100.86(11)
	113.88(6)	113.88(5)	114.01(4)	113.94(6)
	113.88(6)	113.87(5)	114.01(4)	113.94(6)

Табл. 4.1.5.

Координационные углы для катионов в позиции 16а (октаэдр) в кристаллах КНГГ:Er³⁺.

Номер образца	1	2	3	4
Углы О-М-О, °	93.22(7)	93.18(6)	93.43(5)	93.38(8)
	93.22(7)	93.18(6)	93.43(5)	93.38(8)
	86.78(7)	86.83(6)	86.58(5)	86.63(8)
	86.78(7)	86.83(6)	86.58(5)	86.63(8)
	180.00(10)	180	180	180
	93.22(7)	93.18(6)	93.43(5)	93.38(8)
	86.78(7)	86.82(6)	86.58(5)	86.63(8)
	93.22(7)	93.18(6)	93.43(5)	93.37(8)
	180	180	180	180
	86.78(7)	86.82(6)	86.57(5)	86.62(8)
	180	180	180	180
	86.78(7)	86.82(6)	86.57(5)	86.62(8)
	86.78(7)	86.82(6)	86.57(5)	86.62(8)
	93.22(7)	93.17(6)	93.43(5)	93.37(8)
	93.22(7)	93.18(6)	93.43(5)	93.37(8)

Табл. 4.1.6.

Координационные углы для катионов в позиции 24с в кристаллах
КНГГ:Er³⁺.

Номер об- разца	1	2	3	4
Углы О-М-О, °	111.73(8)	111.80(7)	111.62(6)	111.62(9)
	72.57(8)	72.47(7)	72.61(6)	72.58(9)
	158.32(8)	158.40(7)	158.52(6)	158.58(9)
	158.32(8)	158.40(7)	158.52(6)	158.58(9)
	72.57(8)	72.47(7)	72.61(6)	72.58(9)
	111.73(8)	111.80(7)	111.62(6)	111.62(9)
	74.40(6)	74.37(6)	74.17(4)	74.18(7)
	67.03(8)	67.14(7)	67.15(6)	67.20(8)
	95.09(5)	95.04(4)	95.16(4)	95.16(5)
	124.78(4)	124.75(3)	124.83(3)	124.78(4)
	67.03(8)	67.14(7)	67.15(6)	67.20(8)
	74.40(6)	74.37(6)	74.17(4)	74.18(7)
	124.78(4)	124.75(3)	124.83(3)	124.78(4)
	95.09(5)	95.04(4)	95.16(4)	95.15(5)
	108.07(8)	108.15(7)	107.94(5)	108.05(8)
	95.09(5)	95.04(4)	95.16(4)	95.15(5)
	124.78(4)	124.75(3)	124.83(3)	124.78(4)
	74.40(6)	74.37(6)	73.60(5)	74.18(7)
	67.03(8)	67.14(7)	67.15(6)	67.19(8)
	167.16(8)	167.07(7)	166.98(5)	166.98(8)
	73.43(8)	73.38(7)	74.17(4)	73.49(8)
	124.78(4)	124.75(3)	124.83(3)	124.77(4)
	95.09(5)	95.04(4)	95.16(4)	95.15(5)
	67.03(8)	67.14(7)	67.15(6)	67.19(8)
	74.40(6)	74.37(6)	74.17(4)	74.18(7)
	73.43(8)	73.38(7)	73.60(5)	73.49(8)
	167.16(8)	167.07(7)	166.97(5)	166.98(8)
	108.07(8)	108.14(7)	107.94(5)	108.05(8)

Проведенное рентгеноструктурное исследование концентрационной серии кристаллов КНГГ:Er позволило установить атомную структуру кристаллов, определить концентрационные соотношения для всех химических элементов структур, измерить координационные расстояния и валентные углы.

Для исследованных кристаллов КНГГ было установлено увеличение искажения геометрии анионных полиэдров и уменьшение параметра элементарной ячейки с ростом концентрации ионов эрбия. Повышение концентрации ионов эрбия начиная с 12 ат. % приводит к заметному понижению качества кристаллов.

§ 4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПСЕВДОСИММЕТРИИ ПОЗИЦИЙ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КНГГ:Er³⁺

Изложенный ранее алгоритм исследования локальной псевдосимметрии позиций (см. § 2.8) был применен для исследования кристаллов кальций-ниобий-галлиевых гранатов легированных ионами эрбия (КНГГ) [44, 62, 63]. Согласно результатам, приведенным в § 4.1, заселенности ионов галлия и ниобия могут варьироваться в ограниченных пределах, при этом максимальная величина среднеквадратического разброса заселенностей данных ионов не превышает 0.05. Для моделирования элементарных ячеек кристаллов КНГГ были использованы средние значения заселенностей для ионов галлия и ниобия (см. §4.1).

Позиции ПСТ 24d (галлий-ниобий) заселялись случайным образом ионами галлия и ниобия с вероятностями 0.805 и 0.095 соответственно. Вероятность образования вакансии равнялась дефициту суммарной вероятности заселения позиции и составляла 0.1.

Аналогичным образом заселялись позиции ПСТ 16a (галлий-ниобий) с вероятностями 0.176, 0.789 и 0.035 (вакансии).

Суммарная заселенность по позициям ПСТ кальций-эрбий принималась равной единице, что исключало наличие вакансий для данной ПСТ. Пренебрежение вакансиями в позиции кальций-эрбий не вносит сколь ни будь значимой ошибки в результаты расчетов, поскольку согласно §4.1 средний дефицит заселенностей в позиции кальций-эрбий не превышает 3%, что находится на уровне погрешности определения концентраций.

В данной работе нами проводилось исследование локальной псевдосимметрии в кристаллах модельного концентрационного ряда КНГГ:Er³⁺, концентрация ионов эрбия в модельных кристаллах варьировалась от 0 до 12% с шагом в 3%.

Для каждой концентрации ионов эрбия методом Монте-Карло генерировалось 200 модельных элементарных ячеек согласно описанному ранее алгоритму (см. § 2.8). Затем производился расчет степеней инвариантности функции электронной плотности для каждой модельной элементарной ячейки относительно операторов точечной группы O_h в позиции 24с заселенной кальцием и эрбием.

Позиция кальций-эрбий имеет собственную симметрию $222 (D_2)$, в зависимости от положения конкретной точки данной ПСТ пространственная ориентация осей 2-го порядка может быть различной. Для определенности пространственной ориентации осей 2-го порядка нами исследовалась точка $\{0, 0.25, 0.125\}$ ПСТ кальций-эрбий, оси симметрии группы 222 описываются следующими операторами: 2_{xy} , 2_{xz} , 2_{yz} .

Нами проанализировано поведение степени инвариантности функции электронной плотности относительно собственных операций поворота 2-го порядка группы 222 в зависимости от концентрации ионов эрбия. Напомним, что в идеальном упорядоченном кристалле с симметрией $Ia\bar{3}d$ степень инвариантности электронной плотности относительно таких операторов должна быть равна 1. В рассматриваемых разупорядоченных кристаллах степень инвариантности относительно операторов осей 2-го порядка может изменяться.

На рис. 4.2.2 представлена зависимость средней величины степени инвариантности $\eta_{2_{xy}}[\rho(\vec{r})]$ функции электронной плотности модельных кристаллов КНГГ:Er³⁺ относительно операции поворота второго порядка 2_{xy} в кальций-эрбиевой позиции в зависимости от концентрации ионов эрбия. Вертикальный интервал на графиках соответствует доверительному интервалу случайной величины степени инвариантности, в расчетах использовался уровень доверительной вероятности $\alpha=0.95$ и коэффициент Стьюдента $t_{\alpha=0.95,\infty} \approx 1.96$. Величина доверительного интервала может быть интерпретирована, как область изменения степени инвариантности электрон-

ной плотности при заданной концентрации ионов примеси в зависимости от способа распределения катионов по модельным элементарным ячейкам.

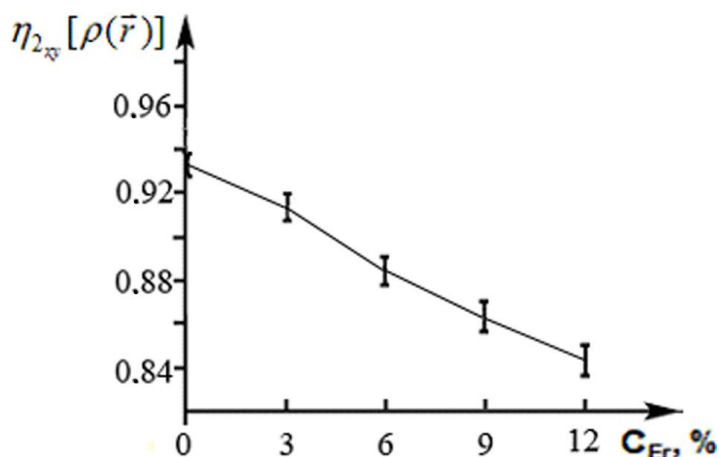


Рис. 4.2.1 График зависимости средней степени инвариантности функции электронной плотности модельных кристаллов КНГГ:Er³⁺ относительно операции поворота 2-го порядка в зависимости от концентрации ионов эрбия.

Из рис. 4.2.1 видно, что значения средней степени инвариантности функции электронной плотности относительно оператора 2_{xy} монотонно уменьшается при увеличении концентрации эрбия, вместе с тем растут соответствующие величины доверительных интервалов. Для других операторов симметрии группы 222 наблюдается аналогичное распределение степени инвариантности электронной плотности (табл. 4.2.1). Это означает, что увеличение концентрации эрбия до 12 ат. % приводит к понижению собственной симметрии позиции 24с в среднем, и, увеличению числа различных вариантов заселения ПСТ атомами структуры.

Исследования локальной псевдосимметрии данной позиции показали, что электронная плотность кристаллов КНГГ:Er³⁺ также имеет высокую степень инвариантности электронной плотности относительно операций группы 4_2m (D_{2d}). Так, для операторов m_x и m_y в безпримесном кристалле КНГГ степень инвариантности функции электронной плотности составила $\eta_{m_x}[\rho(\vec{r})]=0.885(5)$ и $\eta_{m_y}[\rho(\vec{r})]=0.889(5)$ соответственно. Это означа-

ет, что в реальном частично разупорядоченном кристалле КНГГ возможна реализация такой локальной конфигурации ионов, при которой окружение позиции кальций-эрбий будет иметь симметрию близкую точечной группе $\bar{4}2m$ или одной из ее подгрупп. Расчеты показали, что повышение концентрации ионов эрбия до $C_{Er}=12\%$ ведет к незначительному монотонному снижению величин $\eta_{m_x}[\rho(\vec{r})]$ и $\eta_{m_y}[\rho(\vec{r})]$.

Табл. 4.2.1

Степень инвариантности функций электронной плотности кристаллов КНГГ:Er³⁺ относительно операторов 2_{xy} , $2_{\bar{xy}}$ и 2_z с точкой пересечения осей в позиции (0, 0.25, 0.125) в зависимости от концентрации ионов эрбия (в скобках стандартные отклонения).

C _{Er} , ат. %	Оператор симметрии		
	2_z	2_{xy}	$2_{\bar{xy}}$
0	0.945(4)	0.932(4)	0.933(5)
3	0.930(6)	0.911(6)	0.912(6)
6	0.908(7)	0.884(7)	0.884(7)
9	0.890(8)	0.867(8)	0.865(9)
12	0.877(8)	0.840(9)	0.841(8)

Для исследованной концентрационной серии кристаллов КНГГ:Er³⁺, установлено, что средняя степень инвариантности функции электронной плотности относительно операции центра инверсии с увеличением концентрации ионов эрбия до 12 ат.% растет почти линейно от $\eta_T[\rho(x)]=0.19$ до $\eta_T[\rho(x)]=0.3$.

Согласно приведенным данным о локальной симметрии легированных кристаллов КНГГ следует, что внедрение даже небольшого количества (несколько процентов) ионов эрбия в структуру кристалла КНГГ

должно влиять на симметрично зависимые физические свойства иона эрбия в позиции 24с.

§ 4.3. СТАТИСТИКА ЛОКАЛЬНОЙ ПСЕВДОСИММЕТРИИ ПОЗИЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ ГРАНАТА

Воспользовавшись методами исследования локальной псевдосимметрии кристаллографических позиций для упорядоченных и разупорядоченных кристаллов, изложенном в §2.8 было проведено исследование симметричных особенностей 110 атомных структур кристаллов со структурой граната. Информация об атомных структурах была взята из банка неорганических соединений (ICSD) [28].

Расчет степени инвариантности функции электронной плотности кристаллов осуществлялось относительно операторов точечной группы O_h во всех позициях атомов структурного типа граната (см. §4.1 и §4.2). Все вычисления осуществлялись при помощи специализированной компьютерной программы «Symmetry of Garnets» (см. §2.10). Оценки погрешностей расчетов показали, что для данных кристаллов относительная погрешность степени инвариантности функции электронной плотности составляет 2%.

Как и раньше обозначим группу собственной симметрии кристаллографической позиции G , а группу относительно которой псевдосимметрична электронная плотность кристалла T . Операторы дополнения группы G до T будем обозначать следующим образом $\{t_i\} = T \setminus G$ ($t_i \notin G \wedge t_i \in T$).

Определение группы симметрии T в программе «Symmetry of Garnets» осуществляется в автоматическом режиме, алгоритм которого описан ниже. Для определения группы симметрии T необходимо найти множество операторов $\{t_i\}$, степени инвариантности электронной плотности относительно которых имеют максимальные значения. На практике было установлено, что для некоторых исследуемых кристаллов, в частности разупорядоченных, величины степеней инвариантности электронной

плотности относительно операторов $\{t_i\}$ могут отличаться в пределах 5%. Поэтому формирование множества операторов $\{t_i\}$ в программе «Symmetry of Garnets» выполнялось при помощи следующего критерия

$$t_i \in T \setminus G \text{ если } \frac{|\eta_{t_i}[\rho(\vec{r})] - \eta_{\max}[\rho(\vec{r})]|}{\eta_{\max}[\rho(\vec{r})]} < 0.05 \quad (4.3.1)$$

где $\eta_{t_i}[\rho(\vec{r})]$ степень инвариантности электронной плотности относительно оператора t_i , $\eta_{\max}[\rho(\vec{r})]$ максимальная степень инвариантности электронной плотности относительно тестовых операторов симметрии не принадлежащих группе G .

Объединение группы собственной симметрии позиции G и множества $\{t_i\}$, полученного при помощи критерия (4.3.1), является множеством операторов-генераторов для группы симметрии $T (G \cup \{t_i\} \Rightarrow T)$.

Для примера в таблице 4.3.1 приведены результаты исследования локальной псевдосимметрии функции электронной плотности для кристалла иттрий-алюминиевого граната.

Табл. 4.3.1.

Результаты исследования симметричных особенностей кристалла $Y_3Al_5O_{12}$.

Атом (позиция)	Координаты	Тип симметрии	Операторы симметрии	Степень инвариантности (η)
Y (24c)	0.125	D_2	$2_x, 2_{yz}, 2_{y\bar{z}}$	1.00
	0.000 0.250	$D_{2d} \setminus D_2$	$m_y, m_z, \bar{4}_x, \bar{4}_x^{-1}$	0.51
Al (24d)	0.375	S_4	$2_x, \bar{4}_x, \bar{4}_x^{-1}$	1.00
	0.000 0.250	$D_{2d} \setminus S_4$	$2_{yz}, 2_{y\bar{z}}, m_y, m_z$	0.53
Al (16a)	0.000 0.000 0.000	S_6	$\bar{1}, 3_{xyz}, 3_{xyz}^{-1}, \bar{3}_{xyz}, \bar{3}_{xyz}^{-1}$	1.00
		$T_h \setminus S_6$	$2_x, 2_y, 2_z, m_x, m_y, m_z, 3_{\bar{x}yz}, 3_{\bar{x}yz}^{-1}, \bar{3}_{\bar{x}yz}, \bar{3}_{\bar{x}yz}^{-1}, 3_{\bar{x}yz}^{-1}, \bar{3}_{\bar{x}yz}, \bar{3}_{\bar{x}yz}^{-1}, 3_{\bar{x}yz}, 3_{\bar{x}yz}^{-1}, \bar{3}_{\bar{x}yz}, \bar{3}_{\bar{x}yz}^{-1}$	0.53
O (96h)	0.470 0.051 0.351	$C_5 \setminus C_1$	$m_{y\bar{z}}$	0.17

Позиция 24c с собственной симметрией D_2 заселена ионами иттрия, локально псевдосимметрична относительно операторов $D_{2d} \setminus D_2$ (см. табл. 4.3.1). Тетраэдрическая позиция 24d, заселенная ионами алюминия, локально псевдосимметрична относительно операторов группы D_{2d} , в то время как группа собственной симметрии данной позиции S_4 . Октаэдрическая позиция 16a заселенная также ионами алюминия описывается группой собственной симметрии S_6 . Данная позиция локально псевдосимметрична относительно группы T_h .

Общая позиция 96h, заселенная анионами характеризуется тривиальной собственной симметрией C_1 . Максимальная степень инвариантности электронной плотности была получена для оператора плоскости зеркаль-

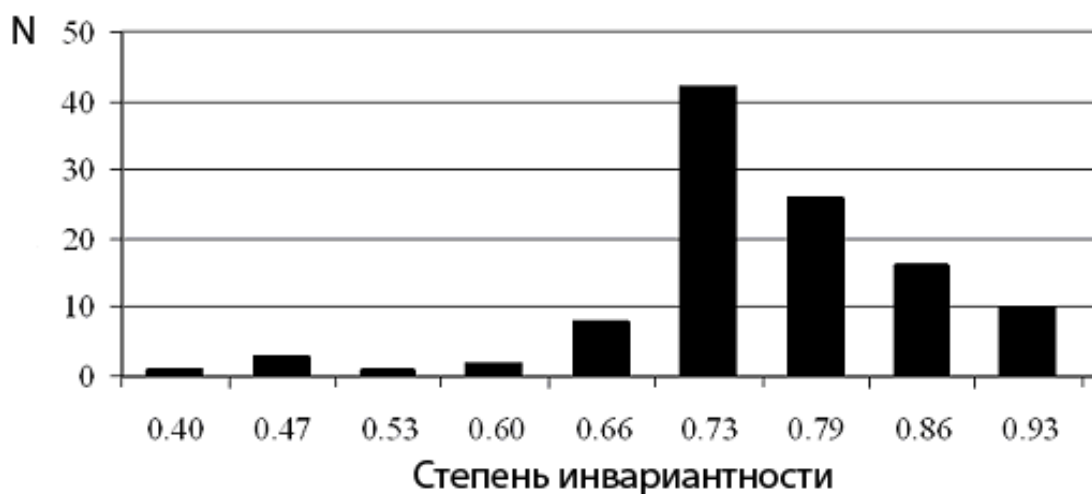
ного отражения $\eta_{m_x}[\rho(\vec{r})]=0.17$. Согласно принятому ранее нами критерию псевдосимметричности ($\eta>0.5$, см. § 1.4 и § 3.1), полученное значение степени инвариантности электронной плотности слишком мало, что бы считать данную позицию локально псевдосимметричной.

В приложении II табл. 1 приведены результаты расчетов по всем 110 кристаллам. Приведенные данные отсортированы в порядке убывания степени тяжести атомной структуры кристалла (см. §3.1). Установлено, что степень тяжести атомной структуры кристалла не влияет на величины степеней инвариантности функций электронных плотностей (см. приложение II, табл. 1).

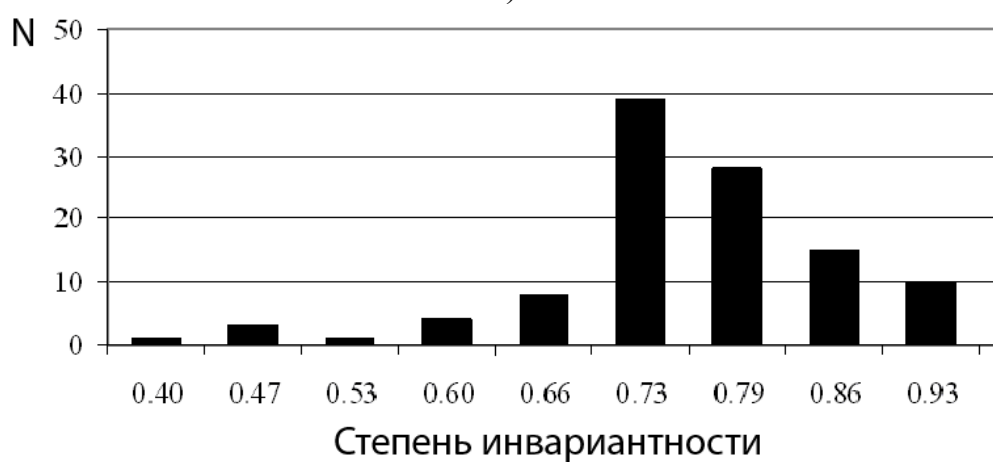
Установлено, что для всех исследованных кристаллов со структурой граната повышение локальной симметрии позиций атомов структуры аналогичное рассмотренному кристаллу иттрий-алюминиевого граната (см. табл. 4.3.1) и КНГГ (см. §4.2).

Для большинства исследованных кристаллов, соответствующие величины степеней инвариантности электронных плотностей относительно операторов $T|G$ в позициях катионов (24c, 24d, 16a) имеют близкие значения, отклонения составляют не более нескольких процентов (см. приложение II, табл. 1). Наибольшей степенью инвариантности электронной плотности $\eta_{T|G}[\rho(\vec{r})]=0.941$ в катионных позициях характеризуется атомная структура $\text{FeGa}_4\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (см. приложение II, табл. 1, №58; CSD-№ 64757 [77]). Наименьшая степень инвариантности электронной плотности $\eta_{T|G}[\rho(\vec{r})]=0.364$ в катонных позициях была получена для кристалла $\text{Al}_2\text{Li}_3\text{Na}_3\text{F}_{12}$ (№108, CSD-№9923 [78]). Наличие существенного разброса в полученных значениях степеней инвариантности электронных плотностей кристаллов для катионных позиций свидетельствует о возможности изменения в широких пределах локальной псевдосимметрии за счет изменения элементного состава кристалла. На диаграмме рис. 4.3.1. представлено распределение атомных структур кристаллов со структурой граната по степеням инвариантности их электронных плотностей относительно опе-

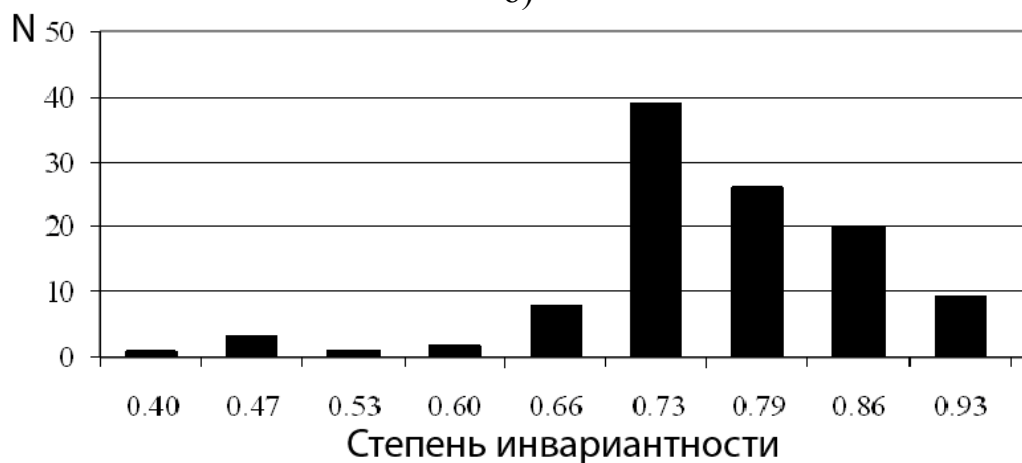
раторов симметрии $T \backslash G$ во всех частных (катионных) позициях структурного типа граната.



а)



б)



в)

Рис. 4.3.1. Диаграмма распределения числа атомных структур гранатов N по степеням инвариантности электронной плотности относительно операторов принадлежащих надгруппе и не принадлежащих группе симметрии позиций: а) $(T_h \backslash S_6)$ в позиции 16а, б) $(D_{2d} \backslash D_2)$ в позиции 24с, в) $(D_{2d} \backslash S_4)$ в позиции 24d.

Согласно критерию псевдосимметричности ($\eta_{T \setminus G}[\rho(\vec{r})] > 0.5$), большинство исследованных атомных структур кристаллов (см. рис. 4.3.1) характеризуются высокими значениями степени инвариантности электронной плотности относительно операторов $T \setminus G$. Около 95% исследованных кристаллов со структурой граната характеризуются степенью инвариантности электронной плотности лежащей в интервале $\eta[\rho(\vec{r})] \in (0.60, 1.00)$. Среднеарифметическая степень инвариантности электронной плотности относительно операторов $T \setminus G$ в катионных позициях для всех исследованных кристаллов составила $\eta[\rho(\vec{r})] = 0.73(1)$.

Всего для 5% исследованных кристаллов со структурой граната характерна низкая локальная псевдосимметрия катионных позиций. Симметрия катионных позиций в таких кристаллах соответствует определяемой пространственной группой симметрии.

Это говорит о том, что в большинстве известных кристаллах со структурой граната катионы, заселяющие частные позиции находятся в псевдосимметричных положениях. Реальная симметрия окружения катиона оказывается выше, чем должна быть согласно пространственной группе симметрии.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В представленной диссертационной работе разработаны и реализованы на практике расчетные методы исследования федоровской псевдосимметрии кристаллов. Апробация разработанных методов проведена на атомных структурах органических, элементоорганических и неорганических кристаллов, модели исследованных кристаллов получены из литературных данных и методами рентгеноструктурного анализа.

1. Предложены два экспресс–метода поиска положений элементов псевдосимметрии в атомных структурах кристаллов, основанные на анализе координат атомов и методах быстрого преобразования Фурье.
2. Предложен метод количественной оценки степени инвариантности векторных полей. Показана возможность проводить оценку симметричности электрического поля кристалла по рентгеноструктурным данным.
3. Предложен метод исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов, базирующийся на анализе (η -r)-диаграмм.
4. Предложен метод исследования локальной псевдосимметрии позиций кристаллического пространства для упорядоченных и частично разупорядоченных кристаллов.
5. Методом (η -r)-диаграмм проведено исследование трансляционной псевдосимметрии для 211162 органических и элементоорганических кристаллов Кембриджского банка структурных данных. Установлено, что в 90% исследованных кристаллов трансляционная псевдосимметрия возникает за счет упорядочения в составе кристалла нескольких правильных систем точек. В 10% псевдосимметричных кристаллов трансляционная псевдосимметрия возникает за счет за-

селения «тяжелыми» атомами специальных псевдосимметричных позиций, инвариантных относительно операций рационального переноса. Среди исследованных кристаллов 4.7% оказались псевдосимметричными ($\eta > 0.5$) относительно операции трансляции.

6. Методом (η -r)-диаграмм проведено исследование инверсионной псевдосимметрии для 60708 органических и элементоорганических кристаллов Кембриджского банка структурных данных, описываемых нецентросимметричными группами симметрии. Около 20% исследованных кристаллов оказались псевдоцентросимметричными ($\eta > 0.5$). В 82% исследованных псевдоцентросимметричных кристаллов псевдосимметрия возникает за счет заселения атомами структуры правильных систем точек, инвариантных относительно одного центра инверсии. Повышение симметрии в атомных структурах кристаллов за счет наличия в них «тяжелых» атомов реализуется в 18% исследованных псевдосимметричных кристаллов.
7. На основе литературных структурных данных проведено систематическое исследование локальной псевдосимметрии позиций в 110 кристаллах со структурой граната. Установлено, что около 95% исследованных кристаллов со структурой граната характеризуются локальной псевдосимметрией катионных позиций.
8. Исследована локальная псевдосимметрия позиции иона эрбия по данным рентгеноструктурного анализа кристаллов кальций-ниобий-галлиевых гранатов, легированных ионами эрбия: $\text{Ca}_{2.84(2)}\text{Nb}_{1.71(18)}\text{Ga}_{2.92(2)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.84(1)}\text{Er}_{0.02(1)}]\text{Nb}_{1.81(1)}\text{Ga}_{2.89(1)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.70(1)}\text{Er}_{0.17(1)}]\text{Nb}_{1.8(1)}\text{Ga}_{3.16(1)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.67(12)}\text{Er}_{0.03(1)}]\text{Nb}_{1.87(11)}\text{Ga}_{2.84(13)}\text{O}_{12}$. В кристаллах кальций-ниобий-галлиевых гранатов, легированных ионами эрбия, окружение ионов эрбия (позиция 24c пространственной группы $Ia\bar{3}d$) является псевдосимметричным относительно группы симметрии D_{2d} , увеличение доли ионов эрбия до 12 ат.% приводит к монотонному снижению средней степени инвариантно-

сти электронной плотности кристаллов относительно поворотов вокруг осей второго порядка группы D_2 от 0.94(1) до 0.84(1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чупрунов Е.В. Федоровская псевдосимметрия кристаллов. Обзор // Кристаллография. 2007. Т. 52. №. 1. С. 5-16.
2. Иванов В.А, Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. Псевдосимметрия и некоторые особенности пьезоэлектрических свойств кристаллов // Кристаллография. 2000. Т. 45. №. 5. С. 911-914.
3. Каткова М.Р., Носов С.С., Чупрунов Е.В., Белоконева Е.Л. Псевдосимметрия и сегнетоэлектрические фазовые переходы в структурном типе КТР // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 707-709.
4. Kroumova E., Aroyo M. I. and Perez-Mato J. M. Prediction of new displacive ferroelectrics through systematic pseudosymmetry search. Results for materials with $Pba2$ and $Pmc2_1$ symmetry // Acta Crystallographica Section B58, 2002
5. Igartua J. M., Aroyo M. I., Kroumova E. and Perez-Mato J. M. Search for $Pnma$ materials with high-temperature structural phase transitions // Acta Cryst. (1999). B55, 177-185
6. Abrahams S. C., Kurtz S.K. and Jamieson P.B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectric // Phys. Review. Vol. 172, Num. 2, 1968, 551-553.
7. Richard E., Marsh and Anthony L. Spek. Use of software to search for higher symmetry: space group $C2$ // Acta Cryst. (2001). B57, 800-805.
8. Igartua J. M., Aroyo M. I. and Perez-Mato J. M. Systematic search of materials with high-temperature structural phase transitions: Application to space group $P2_12_12_1$ // Phys. Review B Vol. 54, Num. 18 1996. 12744-12752
9. Cesar Capillas, Mois I. Aroyo and J. Manuel Perez-Mato. Methods for pseudosymmetry evaluation: a comparison between the atomic displacements and electron density approaches // Z. Kristallogr. 220 (2005) 691–699

10. Kroumova, E., Aroyo, M. I., Perez-Mato, J. M., Igartua, J. M.;Ivantchev, S.// *Ferroelectrics* 241 (2000) 295–302.
11. Иванов В.А., Сомов Н.В., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. Поиск молекулярных кристаллов с высокой степенью центросимметричности//*Вестник Нижегородского университета им Н.И. Лобачевского*. 2008. № 1. с.21-24
12. Черная Т.С., Марычев М.О., Иванов В.А., Иванов Н.Ю., Чупрунов Е.В., Ивлева Л.И., Симонов В.И. Структурная обусловленность квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ // *Кристаллография*, 2007. Т. 52. №. 6. С. 1092–1095.
13. Иванов В.А., Бурдов В.А., Марычев М.О., Титаев Д.Н., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. О влиянии структурных и симметричных особенностей кристаллов титанил-фосфата калия с различной степенью легирования ниобием, сурьмой и цирконием на интенсивность возбуждаемой в них второй гармоники // *Кристаллография*. 2008. Т. 53. № 4, С. 714-719.
14. Чупрунов Е. В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. *Кристаллография: Учебник для вузов*. - М.: Изд. Физико-математической литературы. 2000. – 496 с. – ISBN 5-94052-020-0.
15. Бюргер М. Структура кристаллов векторное пространство. –М.: Изд-во иностр.лит., 1961. 384 с.
16. Зоркий П.М. Новый взгляд на строение органического кристалла. // *Ж. физ. химии*. 1994. Т. 68, №6, С.966-974.
17. Чупрунов Е.В. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Горький, 1990.
18. Solans X., Gonzalez-Silgo C., and Ruiz-Perez C.//*Journal of solid state chemistry*. (1997), 131, P.350-357
19. Каткова М.Р. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Нижний Новгород, 1998.

20. Engel P., Matsumoto T., Steinman G., Wondratschek H. // Z.Kristallogr. Suppl. issue. -1984. -№1. -P.218.
21. International Tables for Crystallography (2006). Volume A, *Space-group symmetry*.
22. Чупрунов Е. В., Тархова Т. Н., Козлова Г. И.// Кристаллография. 1988. -303. -№1. -С. 105.
23. Чупрунов Е.В. / Пространственные группы симметрии. К столетию их открытия. -М.: Наука, 1992. 238 с.
24. Ito T. On the application of minimum residual method of the structure determination.// Z.Kristallogr. -1973. –В.137, №5-6. S.399-411.
25. Matsumoto T., Nowacki W. The crystal structure of trechmannite. // Z.Kristallogr. -1969, -В.129, №1-2, S.163
26. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. Высш. школа, 1989.
27. Schwarzenbach D. Crystallography. 1993. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1015 Lausanne, Switzerland.
28. Bergerhoff G., Brown I.D., Allen F.H. et al. Chester, International Union of Crystallography. 1987.
29. Каткова М.Р., Новиков Н.Ю., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. О физическом и структурном кристериях кристаллических сверхрешеток. // Кристаллография. – 1998. Т.43, №1. – С. 9 - 12.
30. Иванов В.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Нижний Новгород, 2008.
31. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Собрание трудов. Т. 1. М. Наука 1969.
32. Лавут Е.Э. Зоркий П.М. Сверхсимметрия в структурных классах пикриновой кислоты и пиразола. // Ж. структур. химии. 1983, Т. 24, №2, С. 54-58.

33. Разумаева А.Е., Зоркий П.М. Программы для кристаллохимического анализа структур, содержащих симметрически независимые молекулы. // Вест. МГУ. Сер. Химия. -1980, Т.21, №1. С.27-30.
34. Зоркий П.М., Черникова Н.Ю. Сверхсимметрия в гетеромолекулярных кристаллах координационных соединений. // Координац. химия. 1980, Т. 6, №3, С.332-341.
35. Близнюк Н.А., Борисов С.В. Расчет меры сходства кристаллических структур. Алгоритм, программа, примеры. // Ж. структур. химия. 1991. Т.32, №1, С. 104-109.
36. Тюлин А.В., Ефремов В.А., Полиморфизм оксивольфроматов TR_2WO_6 . Механизм структурных перестроек Er_2WO_6 . // Кристаллография. 1987. Т.32, №2, С. 363-370.
37. Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. О количественных оценках симметричности кристаллических структур // Кристаллография. -1988. -33. -№3. -С.759.
38. Сорокин А.В., Сомов Н.В. Исследование влияния псевдосимметрии атомной структуры кристалла на симметрию обратного пространства//Структура и свойства твердых тел. Сборник научных трудов. Издательство Нижегородского госуниверситета. 2007.
39. Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. Трансляционная и инверсионная псевдосимметрия атомных структур кристаллов органических и элементоорганических соединений// Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. с.581-587.
40. Хамермеш М. Теория групп и её приложение к физическим проблемам. - М.: Мир, 1966.
41. Ефремов В.А., Трунов В.К. Искажения в структуре палмерита $\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ // Доклады академии наук СССР. 1977. Т. 235, С. 820-823.
42. Александров П.С. Курс аналитической геометрии и линейной алгебры. М., Наука, 1979

43. Нуссбаумер Г. Быстрое преобразование Фурье и алгоритмы вычисления сверток: Пер. с англ. – М.: Радио и связь, 1985. – 284 с.
44. Малов А.В., Марычев М.О., Рябочкина П.А., Сомов Н.В., Ушаков С.Н., Чупрунов Е.В. Спектроскопические и структурные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, серия Физика твердого тела. 2008, № 6, с. 46–52
45. Шарова И.С., Иванова Т.Ю., Маньшина А.А. // Физика и химия стекла. 2006. Т.32. №1.
46. Ammerlaan C. A. J. and de Maat-Gersdorf I.//Appl. Magn. Reson. 21, 13-33 (2001)
47. Сивухин Д. В. Общий курс физики. — Изд. 4-е, стереотипное. — М.: Физматлит; Изд-во МФТИ, 2004. — Т.III. Электричество. — 656 с. — ISBN 5-9221-0227-3; ISBN 5-89155-086-5
48. Иванов В.А., Иванов Н.Ю., Марычев М.О., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. Псевдосимметрия структурных фрагментов и ее использование для анализа физических свойств кристаллов// Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. Выпуск 1(9). 2006, С.85-89.
49. Алексеев Е.В., Сулейманов Е.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. Получение монокристаллов, расшифровка и анализ кристаллических структур минералоподобных соединений урана (VI) и молибдена (VI) с оксоанионами элементов пятой группы (P, As, V, Nb) и некоторыми низкозарядными катионами// Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, серия физика твердого тела, Выпуск 1(7), 2004, С. 75-81.
50. Sheldrick G. M. SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). 1997. University of Göttingen, Germany.
51. Poddel'sky Andrey I., Vavilina Nina N., Somov Nikolay V., Cherkasov Vladimir K., Abakumov Gleb A. Triethylantimony(V) complexes with bi-

- dentate O,N-, O,O- and tridentate O,N,O,O-coordinating o-iminoquinonato/o-quinonato ligands: Synthesis, structure and some properties//Journal of Organometallic Chemistry. 2009. V. 694. Issue 21. p.3462-3469
52. Poddel'sky Andrey I., Somov Nikolay V., Kurskii Yury A., Cherkasov Vladimir K., Abakumov Gleb A. Hexacoordinate triphenylantimony(V) complex with tridentate bis-(3,5-di-tert-butyl-phenolate-2-yl)-amine ligand: Synthesis, NMR and X-ray study//Journal of Organometallic Chemistry. 2008. 693. p.3451-3455
 53. Poddel'sky Andrey I., Smolyaninov Ivan V., Somov Nikolay V., Berberova Nadezhda T., Cherkasov Vladimir K., Abakumov Gleb A. Antimony(V) catecholato complexes based on 4,5-dialkylsubstituted o-benzoquinone. The spectroscopic and electrochemical studies. Crystal structure of $[\text{Ph}_4\text{Sb}]^+[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{4,5-Cat})_2]^-$ //Journal of Organometallic Chemistry. 2010. V. 695. p.530-536
 54. Гелашвили Д.Б., Чупрунов Е.В., Марычев М.О., Сомов Н.В., Широков А.И., Нижегородцев А.А. Приложение теории групп к описанию псевдосимметрии биологических объектов//Журнал общей биологии. 2010. Т. 71. № 6. С. 497-513.
 55. Чалкова Н.В., Марычев М.О., 2004. Методы оценки степени симметрии некоторых биологических объектов // Сб. научных трудов "Структура и свойства твердых тел". Вып. 8. Н. Новгород: Изд-во ННГУ. С. 20–28.
 56. Donoghue M.J., Ree R.H., Baum D.A., 1998. Phylogeny and evolution of flower symmetry in the Asteridae //Trends Plant Sci. V. 3. P. 311–317.
 57. Кристаллография: Лабораторный практикум / Под ред. Проф. Е. В. Чупрунова: Учеб. Пособие для вузов. М.: Издательство физико-математической литературы, 2005. -412 с. – ISBN 5-94052-103-7

58. Иванькова Т. В., Марычев М. О., Сомов Н. В., Чупрунов Е. В. Классификация и построение конструктивных фракталов//Нелинейный мир. Изд. "Радиотехника". 2006. Т. 4. № 12. с.715-719
59. Кашурин А.В., Сомов Н.В. Исследования псевдосимметричных особенностей гранатоподобных кристаллов//Структура и свойства твердых тел. Сборник научных трудов. Издательство Нижегородского госуниверситета. 2008. Вып. 12. с.48-55
60. Сомов Н.В., Масленников М. С., Чупрунов Е. В// Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. № 5(14). 2004 г. с 73-77.
61. Cambridge Crystallographic Data Centre, Release 2005.
62. Каминский А.А., Белоконова Е.Л. и др. Кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства катион-дефицитного граната $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$ //Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. т. 22, №7 1986 с. 1061-1071
63. Каминский А.А., Белоконова Е.Л., Бутахин А.В. и др.//Изв. АН ССР. Неорг. материалы. 1978. Т.14, № 12. С. 2254-2255.
64. Еськов Н.А., Фаерман М.Д., Сурова Н.А. и др.//Укр. хим. журн. 1985. Т.51. № 5. С.457.
65. Воронько Ю.К., Гессен С.Б., Еськов Н.А. и др.//Квантовая электроника. 1988. Т. 15. В. 2. С. 312.
66. Воронько Ю.К., Еськов Н.А., Гессен С.Б. и др.//Квантовая электроника. 1990. Т. 17. В. 3. С. 363.
67. Воронько Ю.К., Еськов Н.А., Подставкин А.С., Рябочкина П.А. и др.//Квантовая электроника. 2001. Т. 31. В. 6. С. 363.
68. Воронько Ю.К., Гессен С.Б., Еськов Н.А. и др.//Квантовая электроника. 1993. Т.20. В. 4. С. 363.
69. Воронько Ю.К., Гессен С.Б., Еськов Н.А. и др.//Квантовая электроника. 1993. Т.20. В.11. С.1100.

70. Voronko Yu.K., Sobol A.A., Karasik A.Ya. et al.//Optical Materials. 2002. V. 20. P. 197.
71. Воронько Ю.К., Малов А.В., Нищев К.Н. и др.//Оптика и спектроскопия. 2007. № 5. С. 788-793.
72. Белова И.А., Большиков Ф.А., Воронько Ю.К. и др.//ФТТ. 2008. Т.50. В.9.
73. Busing W. R., Levy H. A. // Acta Cryst. V. 10, P. 180-182. 1957.
74. Farrugia L.J. //J. Appl. Cryst., 1999, 32, 837-838.
75. Inorganic Crystal Structure Database, release 2004, Institute of Karlsruhe, Germany.
76. Сомов Н.В., Рябочкина П.А., Чупрунов Е.В. //Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского, раздел "Физика твердого тела". 2009. Т. 5. с.38-41.
77. Dwiggin C.W. //Acta Cryst. (1975) A31, P. 146-148.
78. Geller S.// American Mineralogist (1971), 56, P. 18-23.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Результаты исследования псевдосимметрии органических и элементоорганических кристаллов.

Табл. 1.

Результаты исследования инверсионной псевдосимметрии органических и элементоорганических кристаллов.

№ пр. группы	Пространственная группа симметрии	Количество структур в области А	Количество структур в области В	Количество структур в области С	Количество структур в области D	Общее число атомных структур	Процент псевдосимметричных структур, %
1	P 1	55	130	324	67	576	32.1
3	P 2	12	4	17	0	33	48.5
4	P 21	1730	1485	10907	0	14122	22.8
5	B 2	641	78	1535	0	2254	31.9
6	P m	3	1	3	0	7	57.1
7	P b	163	122	715	0	1000	28.5
8	B m	44	36	55	0	135	59.3
9	B b	1087	0	1723	0	2810	38.7
16	P 2 2 2	1	0	1	0	2	50.0
17	P 2 2 21	1	2	11	0	14	21.4
18	P 21 21 2	167	64	991	1	1223	18.9
19	P 21 21 21	1441	0	21905	0	23347	6.2
20	C 2 2 21	136	0	342	0	478	28.5
21	C 2 2 2	6	1	4	0	11	63.6
22	F 2 2 2	7	0	2	0	9	77.8
23	I 2 2 2	29	5	40	0	74	45.9
24	I 21 21 21	4	0	10	0	14	28.6
25	P m m 2	0	1	1	0	2	50.0
26	P m c 21	18	1	34	0	53	35.8
27	P c c 2	4	0	1	0	5	80.0
28	P m a 2	2	0	2	0	4	50.0
29	P c a 21	521	0	1423	0	1944	26.8
30	P n c 2	17	2	17	0	36	52.8
31	P m n 21	81	48	78	0	207	62.3
32	P b a 2	17	5	24	0	46	47.8
33	P n a 21	1658	0	2436	0	4094	40.5
34	P n n 2	53	5	36	0	94	61.7
35	C m m 2	1	0	1	0	2	50.0
36	C m c 21	269	0	219	0	488	55.1
37	C c c 2	21	0	17	0	38	55.3

38	A m m 2	8	2	4	0	14	71.4
39	A b m 2	13	0	10	0	23	56.5
40	A m a 2	35	0	17	0	52	67.3
41	A b a 2	134	0	153	0	287	46.7
42	F m m 2	23	0	7	0	30	76.7
43	F d d 2	195	0	781	0	976	20.0
44	I m m 2	15	3	8	0	26	69.2
45	I b a 2	75	0	96	0	171	43.9
46	I m a 2	17	0	13	0	30	56.7
75	P 4	3	3	6	0	12	50.0
76	P 41	10	0	270	0	280	3.6
77	P 42	9	2	16	0	27	40.7
78	P 43	3	0	165	0	168	1.8
79	I 4	33	7	47	0	87	46.0
80	I 41	15	0	49	0	64	23.4
81	P 4-	19	7	46	0	72	36.1
82	I 4-	90	41	288	0	419	31.3
87	I 4/m	1	0	0	0	1	100.0
90	P 4 21 2	11	0	13	0	24	45.8
91	P 41 2 2	0	0	13	0	13	0.0
92	P 41 21 2	33	0	603	0	636	5.2
93	P 42 2 2	2	0	0	0	2	100.0
94	P 42 21 2	22	6	24	0	52	53.8
95	P 43 2 2	0	0	8	0	8	0.0
96	P 43 21 2	24	0	404	0	428	5.6
97	I 4 2 2	20	1	5	0	26	80.8
98	I 41 2 2	8	0	4	0	12	66.7
100	P 4 b m	2	0	1	0	3	66.7
101	P 42 c m	1	0	2	0	3	33.3
102	P 42 n m	9	2	3	0	14	78.6
103	P 4 c c	2	0	4	0	6	33.3
104	P 4 n c	21	3	4	0	28	85.7
105	P 42 m c	0	0	1	0	1	0.0
106	P 42 b c	5	0	21	0	26	19.2
107	I 4 m m	3	2	1	0	6	83.3
108	I 4 c m	4	0	5	0	9	44.4
109	I 41 m d	7	0	7	0	14	50.0
110	I 41 c d	15	0	97	0	112	13.4
111	P 4- 2 m	1	1	2	0	4	50.0
112	P 4- 2 c	4	0	4	0	8	50.0
113	P 4- 21 m	17	14	57	0	88	35.2
114	P 4- 21 c	71	29	299	0	399	25.1
115	P 4- m 2	0	1	1	0	2	50.0
116	P 4- c 2	2	1	6	0	9	33.3
117	P 4- b 2	15	0	9	0	24	62.5
118	P 4- n 2	28	2	39	0	69	43.5
119	I 4- m 2	4	1	4	0	9	55.6
120	I 4- c 2	9	0	21	0	30	30.0
121	I 4- 2 m	23	13	29	0	65	55.4
122	I 4- 2 d	35	0	131	0	166	21.1

143	P 3	22	0	43	0	65	33.8
144	P 31	5	5	46	0	56	17.9
145	P 32	1	0	29	0	30	3.3
146	R 3	54	6	155	2	217	27.6
149	P 3 1 2	1	0	2	0	3	33.3
150	P 3 2 1	15	0	11	0	26	57.7
151	P 31 1 2	0	0	8	0	8	0.0
152	P 31 2 1	23	0	275	0	298	7.7
153	P 32 1 2	0	0	4	0	4	0.0
154	P 32 2 1	11	0	148	0	159	6.9
155	R 3 2	43	4	47	0	94	50.0
156	P 3 m 1	1	0	2	0	3	33.3
157	P 3 1 m	0	0	5	0	5	0.0
158	P 3 c 1	4	0	14	0	18	22.2
159	P 3 1 c	33	1	44	0	78	43.6
160	R 3 m	6	9	38	3	56	26.8
161	R 3 c	41	5	141	0	187	24.6
168	P 6	3	0	3	0	6	50.0
169	P 61	1	0	143	0	144	0.7
170	P 65	2	0	111	0	113	1.8
171	P 62	2	0	25	0	27	7.4
172	P 64	3	1	12	0	16	25.0
173	P 63	117	1	86	0	204	57.8
174	P 6-	2	0	8	0	10	20.0
177	P 6 2 2	1	0	0	0	1	100.0
178	P 61 2 2	2	0	43	0	45	4.4
179	P 65 2 2	1	0	44	0	45	2.2
180	P 62 2 2	3	0	3	0	6	50.0
181	P 64 2 2	8	0	4	0	12	66.7
182	P 63 2 2	7	0	7	0	14	50.0
183	P 6 m m	0	1	0	0	1	100.0
184	P 6 c c	1	0	3	0	4	25.0
185	P 63 c m	6	1	2	0	9	77.8
186	P 63 m c	30	1	11	0	42	73.8
187	P 6- m 2	0	1	0	0	1	100.0
188	P 6- c 2	1	0	3	0	4	25.0
189	P 6- 2 m	5	0	2	0	7	71.4
190	P 6- 2 c	19	0	16	0	35	54.3
195	P 2 3	1	0	2	0	3	33.3
196	F 2 3	9	0	12	0	21	42.9
197	I 2 3	5	1	31	0	37	16.2
198	P 21 3	16	0	163	0	179	8.9
199	I 21 3	1	0	6	0	7	14.3
207	P 4 3 2	0	0	2	0	2	0.0
208	P 42 3 2	0	0	3	0	3	0.0
210	F 41 3 2	1	0	0	0	1	100.0
211	I 4 3 2	2	0	3	0	5	40.0
212	P 43 3 2	0	0	9	0	9	0.0
213	P 41 3 2	0	0	13	0	13	0.0
214	I 41 3 2	1	0	5	0	6	16.7

215	P 4- 3 m	5	3	11	0	19	42.1
216	F 4- 3 m	8	0	6	0	14	57.1
217	I 4- 3 m	28	0	43	0	71	39.4
218	P 4- 3 n	6	0	31	0	37	16.2
219	F 4- 3 c	4	0	15	0	19	21.1
220	I 4- 3 d	0	0	50	0	50	0.0

Табл. 2.

Результаты исследования трансляционной псевдосимметрии органических и элементоорганических кристаллов.

№ пр. группы	Группа пространственной симметрии	Количество структур в области А	Количество структур в области В	Количество структур в области С	Количество структур в области D	Общее число атомных структур	Процент псевдосимметричных структур, %
1	P 1	23	5	1902	416	2347	1.2
2	P -1	673	198	51373	9781	62026	1.4
3	P 2	2	2	28	2	35	11.4
4	P 21	61	18	13849	1301	15230	0.5
5	B 2	147	7	1745	51	1951	7.9
6	P m	0	0	7	0	8	0.0
7	P b	52	13	961	110	1137	5.7
8	B m	21	1	79	33	135	16.3
9	B b	231	0	2809	0	3041	7.6
10	P 2/m	3	5	25	4	38	21.1
11	P 21/m	49	6	1264	327	1647	3.3
12	B 2/m	280	7	1020	51	1359	21.1
13	P 2/b	102	21	1415	69	1608	7.6
14	P 21/b	3955	931	98705	65	103647	4.7
15	B 2/b	2154	0	19761	0	21916	9.8
16	P 2 2 2	0	0	2	0	3	0.0
17	P 2 2 21	0	0	12	1	14	0.0
18	P 21 21 2	18	3	1038	49	1109	1.9
19	P 21 21 21	75	0	20077	0	20153	0.4
20	C 2 2 21	54	0	204	0	259	20.8
21	C 2 2 2	5	0	2	1	9	55.6
22	F 2 2 2	0	0	1	0	2	0.0
23	I 2 2 2	18	1	29	3	52	36.5
24	I 21 21 21	4	0	7	0	12	33.3
25	P m m 2	0	0	1	1	3	0.0
26	P m c 21	4	0	47	0	52	7.7
27	P c c 2	4	0	1	0	6	66.7
28	P m a 2	1	0	3	0	5	20.0
29	P c a 21	74	0	1987	0	2062	3.6
30	P n c 2	9	2	25	0	37	29.7
31	P m n 21	8	4	148	44	205	5.9
32	P b a 2	6	5	35	0	47	23.4
33	P n a 21	142	0	4109	0	4252	3.3
34	P n n 2	10	5	81	0	97	15.5
35	C m m 2	0	0	2	0	3	0.0
36	C m c 21	46	0	428	0	475	9.7
37	C c c 2	13	0	23	0	37	35.1
38	A m m 2	7	0	6	2	16	43.8

39	A b m 2	0	0	23	0	24	0.0
40	A m a 2	13	0	39	0	53	24.5
41	A b a 2	61	0	213	0	275	22.2
42	F m m 2	2	0	22	0	25	8.0
43	F d d 2	39	0	353	0	393	9.9
44	I m m 2	6	1	16	2	26	26.9
45	I b a 2	33	0	140	0	174	19.0
46	I m a 2	18	0	12	0	31	58.1
48	P n n n	8	3	3	0	15	73.3
49	P c c m	0	1	4	0	6	16.7
50	P b a n	8	3	13	0	25	44.0
51	P m m a	0	0	13	0	14	0.0
52	P n n a	101	0	144	0	246	41.1
53	P m n a	19	3	23	0	46	47.8
54	P c c a	30	0	77	0	108	27.8
55	P b a m	14	4	65	0	84	21.4
56	P c c n	193	0	771	0	965	20.0
57	P b c m	34	0	304	0	339	10.0
58	P n n m	51	11	169	0	232	26.7
59	P m m n	5	1	69	21	97	6.2
60	P b c n	611	0	1916	0	2528	24.2
61	P b c a	597	0	9848	0	10446	5.7
62	P n m a	287	0	3593	0	3881	7.4
63	C m c m	62	0	235	0	298	20.8
64	C m c a	94	0	230	0	325	28.9
65	C m m m	29	0	11	1	42	69.0
66	C c c m	14	0	9	0	24	58.3
67	C m m a	7	0	8	0	16	43.8
68	C c c a	42	0	34	0	77	54.5
69	F m m m	2	0	14	0	17	11.8
70	F d d d	5	0	66	0	72	6.9
71	I m m m	14	0	8	2	25	56.0
72	I b a m	59	0	48	0	108	54.6
73	I b a c	19	0	25	0	45	42.2
74	I m m a	13	0	16	0	30	43.3
75	P 4	2	0	5	2	10	20.0
76	P 41	1	0	294	0	296	0.3
77	P 42	2	2	24	0	29	13.8
78	P 43	0	0	181	0	182	0.0
79	I 4	3	0	53	3	60	5.0
80	I 41	3	0	47	0	51	5.9
81	P 4-	5	2	52	5	65	10.8
82	I 4-	31	0	207	23	262	11.8
83	P 4/m	0	5	6	1	13	38.5
84	P 42/m	9	1	28	0	39	25.6
85	P 4/n	29	4	182	33	249	13.3
86	P 42/n	54	7	298	0	360	16.9
87	I 4/m	19	0	77	7	104	18.3
88	I 41/a	51	0	565	0	617	8.3
90	P 4 21 2	5	0	8	0	14	35.7

91	P 41 2 2	0	0	13	0	14	0.0
92	P 41 21 2	6	0	594	0	601	1.0
93	P 42 2 2	2	0	0	0	3	66.7
94	P 42 21 2	5	6	30	0	42	26.2
95	P 43 2 2	0	0	7	0	8	0.0
96	P 43 21 2	3	0	390	0	394	0.8
97	I 4 2 2	3	1	6	0	11	36.4
98	I 41 2 2	4	0	7	0	12	33.3
100	P 4 b m	1	0	2	0	4	25.0
101	P 42 c m	1	0	2	0	4	25.0
102	P 42 n m	3	2	9	0	15	33.3
103	P 4 c c	2	0	1	0	4	50.0
104	P 4 n c	19	3	6	0	29	75.9
106	P 42 b c	3	0	25	0	29	10.3
107	I 4 m m	0	0	3	2	6	0.0
108	I 4 c m	0	0	8	0	9	0.0
109	I 41 m d	6	0	6	0	13	46.2
110	I 41 c d	9	0	86	0	96	9.4
111	P 4- 2 m	1	1	2	0	5	40.0
112	P 4- 2 c	3	0	3	0	7	42.9
113	P 4- 21 m	3	2	60	10	76	6.6
114	P 4- 21 c	43	29	303	0	376	19.1
115	P 4- m 2	0	0	1	0	2	0.0
116	P 4- c 2	2	1	2	0	6	50.0
117	P 4- b 2	5	0	18	0	24	20.8
118	P 4- n 2	13	2	47	0	63	23.8
119	I 4- m 2	1	0	7	1	10	10.0
120	I 4- c 2	1	0	9	0	11	9.1
121	I 4- 2 m	3	0	28	7	39	7.7
122	I 4- 2 d	8	0	104	0	113	7.1
123	P 4/m m m	0	2	7	0	10	20.0
124	P 4/m c c	12	10	2	0	25	88.0
125	P 4/n b m	1	0	1	0	3	33.3
126	P 4/n n c	14	1	9	0	25	60.0
127	P 4/m b m	4	4	2	0	11	72.7
128	P 4/m n c	8	0	8	0	17	47.1
129	P 4/n m m	2	1	18	15	37	8.1
130	P 4/n c c	42	0	28	0	71	59.2
131	P 42/m m c	0	1	2	0	4	25.0
132	P 42/m c m	1	0	3	0	5	20.0
133	P 42/n b c	3	0	2	0	6	50.0
134	P 42/n n m	1	0	14	0	16	6.3
135	P 42/m b c	8	0	13	0	22	36.4
136	P 42/m n m	8	4	31	0	44	27.3
137	P 42/n m c	9	3	21	0	34	35.3
138	P 42/n c m	5	0	17	0	23	21.7
139	I 4/m m m	4	0	8	2	15	26.7
140	I 4/m c m	6	0	4	0	11	54.5
141	I 41/a m d	12	0	16	0	29	41.4
142	I 41/a c d	9	0	32	0	42	21.4

143	P 3	1	0	83	0	85	1.2
144	P 31	0	0	229	5	235	0.0
145	P 32	0	0	185	5	191	0.0
146	R 3	7	0	315	14	337	2.1
147	P 3-	5	0	298	3	307	1.6
148	R 3-	8	8	922	33	972	1.6
149	P 3 1 2	0	0	3	0	4	0.0
150	P 3 2 1	3	0	15	0	19	15.8
151	P 31 1 2	0	0	7	0	8	0.0
152	P 31 2 1	0	0	288	0	289	0.0
153	P 32 1 2	0	0	7	0	8	0.0
154	P 32 2 1	0	0	154	0	155	0.0
155	R 3 2	0	0	68	4	73	0.0
156	P 3 m 1	0	0	4	0	5	0.0
157	P 3 1 m	0	0	5	0	6	0.0
158	P 3 c 1	15	0	4	0	20	75.0
159	P 3 1 c	3	1	68	0	73	5.5
160	R 3 m	0	0	44	12	57	0.0
161	R 3 c	54	7	163	0	225	27.1
162	P 3- 1 m	0	0	3	0	4	0.0
163	P 3- 1 c	1	0	60	0	62	1.6
164	P 3- m 1	0	0	15	1	17	0.0
165	P 3- c 1	58	0	78	0	137	42.3
166	R 3- m	1	1	41	2	46	4.3
167	R 3- c	48	1	51	0	101	48.5
168	P 6	0	0	4	0	5	0.0
169	P 61	0	0	168	0	169	0.0
170	P 65	0	0	122	0	123	0.0
171	P 62	0	0	26	0	27	0.0
172	P 64	0	0	13	0	14	0.0
173	P 63	12	1	178	0	192	6.8
174	P 6-	2	0	6	0	9	22.2
175	P 6/m	0	0	4	0	5	0.0
176	P 63/m	12	0	296	0	309	3.9
178	P 61 2 2	2	0	39	0	42	4.8
179	P 65 2 2	3	0	36	0	40	7.5
180	P 62 2 2	1	0	4	0	6	16.7
181	P 64 2 2	3	0	8	0	12	25.0
182	P 63 2 2	1	0	4	0	6	16.7
184	P 6 c c	0	0	3	0	4	0.0
185	P 63 c m	4	1	3	0	9	55.6
186	P 63 m c	2	1	36	0	40	7.5
187	P 6- m 2	0	0	0	1	2	0.0
188	P 6- c 2	3	0	1	0	5	60.0
189	P 6- 2 m	1	0	5	0	7	14.3
190	P 6- 2 c	3	0	29	0	33	9.1
191	P 6/m m m	0	0	6	0	7	0.0
192	P 6/m c c	1	0	3	0	5	20.0
193	P 63/m c m	4	0	3	0	8	50.0
194	P 63/m m c	1	1	20	0	23	8.7

195	P 2 3	0	0	2	0	3	0.0
197	I 2 3	0	0	6	1	8	0.0
198	P 21 3	4	0	112	0	117	3.4
199	I 21 3	0	0	2	0	3	0.0
200	P m 3-	0	0	1	2	4	0.0
201	P n 3-	0	0	2	0	3	0.0
202	F m 3-	1	0	0	0	2	50.0
204	I m 3-	2	0	2	1	6	33.3
205	P a 3-	15	0	85	0	101	14.9
206	I a 3-	0	0	10	0	11	0.0
208	P 42 3 2	0	0	2	0	3	0.0
212	P 43 3 2	0	0	6	0	7	0.0
213	P 41 3 2	0	0	3	0	4	0.0
215	P 4- 3 m	0	0	9	2	12	0.0
217	I 4- 3 m	0	0	34	0	35	0.0
218	P 4- 3 n	3	0	16	0	20	15.0
219	F 4- 3 c	1	0	0	0	2	50.0
220	I 4- 3 d	1	0	4	0	6	16.7
221	P m 3 m	0	0	4	2	7	0.0
222	P n 3 n	1	0	1	0	3	33.3
223	P m 3 n	1	0	1	0	3	33.3
224	P n 3 m	0	0	1	0	2	0.0
225	F m 3 m	5	0	2	0	8	62.5
227	F d 3 m	0	0	2	0	3	0.0
229	I m 3 m	0	0	2	1	4	0.0

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Табл. 1.

Таблица результатов исследования локальной симметрии кристаллов со структурой граната.

Структура				Степень инвариантности электронной плотности			
№	Код в ICSD	Формула	Степень тяжести	16a T _h \S ₆	24c D _{2d} \D ₂	24d D _{2d} \S ₄	96h S ₁ \C ₁
1	40315	Al ₅ Lu _{0.75} O ₁₂ Y _{2.25}	0.3	0.531	0.513	0.531	0.174
2	74603	Al _{3.76} Ca _{2.69} Cr _{0.99} O ₁₂ Si _{0.24} Y _{0.3}	0.22	0.706	0.702	0.708	0.133
3	74604	Al _{3.41} Ca _{1.95} Cr _{1.04} O ₁₂ Si _{0.55} Y _{1.05}	0.22	0.682	0.676	0.683	0.139
4	74605	Al _{3.99} Ca _{1.31} Cr _{0.54} O ₁₂ Si _{0.47} Y _{1.69}	0.22	0.639	0.629	0.64	0.198
5	74606	Al _{4.4} Ca _{0.78} Cr _{0.2} O ₁₂ Si _{0.4} Y _{2.22}	0.22	0.612	0.599	0.612	0.175
6	71888	Al ₂ Fe _{0.6} Mg _{2.4} O ₁₂ Si ₃	0.2	0.708	0.707	0.708	0.205
7	71890	Al ₂ Fe _{2.4} Mg _{0.6} O ₁₂ Si ₃	0.2	0.696	0.689	0.695	0.21
8	71894	Al ₂ Fe _{1.2} Mg _{1.8} O ₁₂ Si ₃	0.2	0.723	0.72	0.722	0.21
9	27363	Al _{1.34} Ca _{0.09} Cr _{0.57} Fe _{0.37} Mg _{2.63} O ₁₂ Si ₃	0.19	0.729	0.731	0.731	0.172
10	33550	Al ₂ Ca _{0.12} Fe _{0.72} Mg _{2.1} Mn _{0.06} O ₁₂ Si ₃	0.19	0.718	0.716	0.717	0.205
11	34840	Al _{1.4} Cr _{0.6} Fe _{0.3} Mg _{2.7} O ₁₂ Si ₃	0.19	0.722	0.724	0.723	0.174
12	81066	Bi _{2.88} Fe ₅ O ₁₂	0.19	0.643	0.63	0.643	0.159
13	76862	Al ₂ Ca _{0.09} Fe _{0.15} Mg _{2.76} O ₁₂ Si ₃	0.19	0.679	0.679	0.679	0.192
14	280606	Al ₅ Er ₃ O ₁₂	0.19	0.457	0.435	0.457	0.158
15	280607	Al ₅ O ₁₂ Yb ₃	0.19	0.453	0.431	0.453	0.169
16	64974	Al _{1.97} Ca _{0.39} Fe _{0.65} Mg ₂ Mn _{0.02} O ₁₂ Si _{2.92} Ti _{0.024}	0.18	0.719	0.717	0.718	0.187
17	61193	Al _{1.352} Ca _{0.09018} Cr _{0.572} Fe _{0.355534} Mg _{2.63025} Mn _{0.01503} O ₁₂ Si _{2.988} Ti _{0.001}	0.18	0.729	0.731	0.731	0.172
18	41144	Al ₅ O ₁₂ Y ₃	0.18	0.579	0.564	0.579	0.182
19	85701	Al _{0.222} Ca _{2.864} Fe _{1.426} K _{0.001} Mg _{0.112} Mn _{0.025} Na _{0.019} Ni _{0.002} O ₁₂ Si _{2.358} Ti _{0.826} V _{0.144}	0.18	0.837	0.838	0.839	0.199
20	100258	Al ₁ Ca _{2.94} Fe _{0.39} Mg _{0.38} O ₁₂ Si _{1.61} Ti _{0.47} Zr _{1.21}	0.18	0.87	0.873	0.874	0.184
21	202959	Al _{1.97} Ca _{0.39} Fe _{0.65} Mg ₂ Mn _{0.02} O ₁₂ Si _{2.92} Ti _{0.024}	0.18	0.719	0.717	0.718	0.198
22	17036	Al _{1.6} Ca ₃ Fe _{0.4} O ₁₂ Si ₃	0.17	0.716	0.713	0.717	0.145

23	27682	As3 Ca2 Mg1.7 Mn0.3 Na1 O12	0.17	0.773	0.773	0.767	0.193
24	27367	Al1.95 Ca2.96 Fe0.05 Mn0.04 O12 Si3	0.17	0.701	0.696	0.701	0.134
25	34843	Al2 Ca1.34 Fe0.85 Mn0.81 O12 Si3	0.17	0.693	0.686	0.693	0.172
26	30897	H0.684 Al1.94 Ca2.472 Fe0.588 O12 Si2.829	0.17	0.683	0.677	0.683	0.153
27	66253	Al1.89 Ca2.869 Fe0.241 O12 Si3	0.17	0.703	0.697	0.703	0.135
28	67441	As0.24 Ca2.3 Mn2 Na0.7 O12 Si0.3 V2.46	0.17	0.89	0.891	0.89	0.168
29	84872	Ga5 Nd3 O12	0.17	0.824	0.82	0.824	0.212
30	84873	Ga5 O12 Sm3	0.17	0.812	0.807	0.812	0.211
31	84874	Ga5 Gd3 O12	0.17	0.799	0.793	0.799	0.224
32	84875	Ga5 O12 Tb3	0.17	0.794	0.788	0.794	0.251
33	93626	Al1 Fe4 O12 Y3	0.17	0.85	0.848	0.851	0.245
34	93628	Al2 Fe3 O12 Y3	0.17	0.792	0.787	0.793	0.234
35	93630	Al3 Fe2 O12 Y3	0.17	0.723	0.715	0.723	0.222
36	93632	Al4 Fe1 O12 Y3	0.17	0.651	0.64	0.651	0.201
37	100731	H0.708 Al1.096 Ca3 Fe0.904 O12 Si2.823	0.17	0.731	0.73	0.734	0.193
38	30898	H0.588 Al1.856 Ca2.34 Fe0.804 O12 Si2.853	0.17	0.688	0.682	0.688	0.154
39	30899	H0.084 Al1.026 Ca3 Fe0.974 O12 Si2.979	0.17	0.746	0.746	0.749	0.213
40	20216	Cd3 Ge3 O12 Sc2	0.16	0.903	0.9	0.902	0.266
41	27366	Al1.99 Ca1.34 Fe0.76 Mg0.09 Mn0.81 O12 Si3 Ti0.01	0.16	0.697	0.69	0.696	0.172
42	61782	Al1.28 Ca2.43 Mn1.29 O12 Si3	0.16	0.729	0.726	0.731	0.147
43	85702	Al0.224 Ca2.894 Fe1.485 Mg0.103 Mn0.025 Na0.019 O12 Si2.459 Ti0.792	0.16	0.829	0.83	0.832	0.2
44	85703	Al0.097 Ca2.927 Fe1.665 Mg0.074 Mn0.031 Na0.026 O12 Si2.744 Ti0.436	0.16	0.814	0.816	0.817	0.236
45	85704	H0.378 Al0.278 Ca2.919 Fe1.413 Mg0.047 Mn0.011 Na0.003 O12 Si2.82 Ti0.328	0.16	0.776	0.778	0.78	0.247
46	85705	Al0.496 Ca2.933 Fe1.305 Mg0.055 Mn0.05 Na0.012 O12 Si2.794 Ti0.299 V0.056	0.16	0.791	0.791	0.794	0.217
47	85706	Al1.702 Ca1.588 Fe1.002 Mg0.006 Mn0.691 Na0.001 O12 Si2.983 Ti0.015	0.16	0.705	0.699	0.705	0.158
48	77432	Cr2 Mg3 O12 Si3	0.16	0.789	0.794	0.794	0.116
49	6113	Ca2.05 Co2 Na0.9 O12 V3	0.15	0.889	0.89	0.89	0.128
50	20215	Ca3 Ge3 O12 Sc2	0.15	0.861	0.861	0.859	0.215
51	27364	Al1.98 Ca0.13 Fe2.59 Mg0.27 Mn0.01 O12 Si3	0.15	0.684	0.676	0.684	0.205

52	27369	Al _{0.47} Ca _{2.9} Fe _{0.33} Mg _{0.08} Mn _{0.02} O ₁₂ Si ₃ V _{1.2}	0.15	0.763	0.764	0.767	0.21
53	27365	Al _{1.99} Ca _{0.08} Fe _{0.35} Mn _{2.58} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.691	0.684	0.691	0.192
54	27368	Al _{0.21} Ca _{2.99} Cr _{1.73} Fe _{0.05} Mn _{0.01} O ₁₂ Si ₃ Ti _{0.01}	0.15	0.766	0.767	0.769	0.261
55	34844	Al ₂ Fe _{2.6} Mg _{0.4} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.688	0.68	0.688	0.206
56	34841	Al _{0.48} Ca ₃ Fe _{0.32} O ₁₂ Si ₃ V _{1.2}	0.15	0.76	0.76	0.764	0.206
57	34838	Al ₂ Fe _{0.4} Mn _{2.6} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.69	0.683	0.69	0.192
58	64757	Fe ₁ Ga ₄ O ₁₂ Y ₃	0.15	0.941	0.941	0.941	0.255
59	60044	Fe ₃ Ga ₂ O ₁₂ Y ₃	0.15	0.928	0.927	0.928	0.261
60	41311	Al ₂ Ca _{0.588} Mg _{2.412} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.691	0.69	0.69	0.192
61	41312	Al ₂ Ca _{0.774} Mg _{2.226} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.698	0.697	0.697	0.19
62	41313	Al ₂ Ca _{2.106} Mg _{0.894} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.712	0.709	0.712	0.172
63	41314	Al ₂ Ca _{2.391} Mg _{0.609} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.71	0.705	0.709	0.156
64	41315	Al ₂ Ca _{2.547} Mg _{0.453} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.707	0.703	0.707	0.156
65	68919	H _{0.2} Al ₂ Ca _{0.06} F ₁ Fe _{0.39} Mn _{2.55} O ₁₁ Si _{2.7}	0.15	0.661	0.653	0.661	0.194
66	50620	Al _{1.96} Ca _{0.08} Fe _{2.29} Mg _{0.42} Mn _{0.26} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.693	0.686	0.692	0.203
67	50622	Al ₂ Fe _{0.79} Mn _{2.21} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.688	0.68	0.688	0.197
68	50624	Al ₂ Ca _{0.63} Mn _{2.37} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.695	0.688	0.695	0.187
69	50628	Ca ₃ Fe ₂ O ₁₂ Si ₃	0.15	0.805	0.807	0.809	0.286
70	75640	Al _{1.7} Fe _{3.3} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.682	0.674	0.682	0.198
71	75641	Al _{0.2} Fe _{4.8} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.752	0.752	0.756	0.167
72	75642	Ca _{0.33} Fe _{4.67} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.768	0.768	0.772	0.157
73	75643	Ca _{0.63} Fe _{4.37} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.773	0.773	0.777	0.152
74	75644	Ca _{1.08} Fe _{3.92} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.78	0.781	0.784	0.147
75	75645	Ca _{1.56} Fe _{3.44} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.787	0.788	0.791	0.141
76	75646	Ca _{1.92} Fe _{3.08} O ₁₂ Si ₃	0.15	0.792	0.793	0.796	0.183
77	81358	Al ₂ Co ₃ O ₁₂ Si ₃	0.15	0.665	0.656	0.665	0.204
78	77427	Al ₂ Fe ₃ O ₁₂ Si ₃	0.15	0.671	0.662	0.67	0.14
79	83459	Al ₂ Mn ₃ O ₁₂ Si ₃	0.15	0.692	0.685	0.692	0.19
80	83715	H _{5.4} Al _{0.26} Ca ₃ Fe _{1.74} O ₁₂ Si _{1.65}	0.15	0.707	0.71	0.714	0.099
81	86307	Ca _{2.38} Mn _{1.72} Na _{0.9} O ₁₂ V ₃	0.15	0.88	0.881	0.88	0.166
82	203043	H _{0.48} Al _{0.32} Ca ₃ Fe _{1.68} O ₁₂ Si _{2.88}	0.15	0.781	0.783	0.786	0.255
83	203044	H ₁ Al _{0.5} Ca ₃ Fe _{1.5} O ₁₂ Si _{2.75}	0.15	0.763	0.764	0.767	0.229

84	203045	H1.68 Al0.4 Ca3 Fe1.6 O12 Si2.58	0.15	0.759	0.76	0.764	0.233
85	280048	Ca3 Ge3 O12 Y2	0.15	0.903	0.905	0.904	0.376
86	27370	Al0.01 Ca2.97 Fe1.99 Mg0.02 Mn0.01 O12 Si3	0.14	0.805	0.808	0.809	0.286
87	34837	Al0.25 Ca3 Cr1.75 O12 Si3	0.14	0.764	0.764	0.767	0.256
88	82744	Ca3 Cr2 O12 Si2.9 Ti0.1	0.14	0.782	0.783	0.786	0.238
89	77430	Ca3 Cr2 O12 Si3	0.14	0.774	0.775	0.778	0.291
90	82746	Ca3 Cr2 O12 Si2.63 Ti0.37	0.14	0.803	0.804	0.806	0.253
91	82748	Ca3 Cr2 O12 Si2.4 Ti0.6	0.14	0.819	0.82	0.821	0.288
92	82745	Ca3 Cr2 O12 Si2.83 Ti0.17	0.14	0.788	0.789	0.791	0.25
93	82749	Ca3 Cr2 O12 Si1.89 Ti1.11	0.14	0.849	0.85	0.851	0.34
94	280047	Ca3 Fe2 Ge3 O12	0.14	0.873	0.873	0.871	0.166
95	53925	Al0.9 Ca3 Cr1.1 O12 Si3	0.14	0.737	0.736	0.739	0.19
96	77433	Fe2 Mn3 O12 Si3	0.14	0.785	0.786	0.789	0.15
97	15380	H3.36 Al2 Ca3 O12 Si2.16	0.13	0.62	0.613	0.621	0.096
98	20214	Ca3 O12 Sc2 Si3	0.13	0.763	0.764	0.767	0.174
99	27642	H4 Al2 Ca3 O12 Si2	0.13	0.603	0.595	0.604	0.135
100	31250	H5.88 Al2 Ca3 O12 Si1.53	0.13	0.544	0.535	0.546	0.095
101	49772	H9.44 Al1.97 Ca2.93 O12 Si0.64	0.13	0.421	0.408	0.424	0.061
102	50626	Al2 Ca3 O12 Si3	0.13	0.699	0.694	0.699	0.133
103	86935	Mn5 O12 Si3	0.13	0.772	0.772	0.775	0.16
104	89647	Al2 Ca2.7 Mg0.3 O12 Si3	0.13	0.705	0.7	0.705	0.138
105	203046	D2.8 Al2 Ca3 O12 Si2.3	0.13	0.635	0.628	0.636	0.127
106	77434	Fe5 O12 Si3	0.13	0.763	0.763	0.767	0.163
107	61192	Ca3 Fe2 O12 Si1.58 Ti1.42	0.12	0.884	0.885	0.885	0.126
108	9923	Al2 F12 Li3 Na3	0.11	0.364	0.366	0.372	0.158
109	50618	Al2 Mg3 O12 Si3	0.11	0.657	0.658	0.657	0.186
110	51252	Ca3 Mn2.264 O12 Si2.43	0.1	0.759	0.761	0.764	0.215