

На правах рукописи

Сомов Николай Викторович

**РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕДОРОВСКОЙ
ПСЕВДОСИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2011

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

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор
Чупрунов Евгений Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
Сорокина Наталия Ивановна

доктор физико-математических наук,
Дроздов Юрий Николаевич

Ведущая организация:

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО
РАН

Защита состоится «23» марта 2011 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина 23, корпус 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «22» февраля 2011 г.

Отзывы направлять по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина 23, корпус 3.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.166.01 при ННГУ, проф.



А.И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Одним из структурных свойств, существенно влияющим на большинство физических свойств кристалла, является псевдосимметрия [1]. Псевдосимметрические особенности атомной структуры кристалла могут в значительной степени определять свойства дифракционной картины, особенности пьезоэлектрических свойств, генерацию второй оптической гармоники лазерного излучения и др. Псевдосимметрия может быть полезна при описании структурных фазовых переходов второго рода [2-10].

Как показали исследования, анализ псевдосимметрических особенностей атомных структур позволяет определить круг перспективных для практических применений кристаллов из всего огромного количества уже исследованных и продолжающих синтезироваться в настоящее время кристаллов.

В данной работе описаны результаты разработки вычислительных методов анализа различных аспектов и проявлений структурной псевдосимметрии, что, с учетом вышесказанного, представляется весьма актуальным. Предлагаемые подходы могут быть полезными при решении ряда проблем современного материаловедения, кристаллохимического описания и сравнения атомных структур.

Цели диссертационной 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 $Sb_1O_2N_1C_{32}H_{50}$, $Sb_1O_1N_1C_{32}H_{52}$, $Sb_1N_1O_3C_{49}H_{62}$ и $Sb_2O_4C_{65}H_{67}Cl_3$, с целью апробации методов исследования локальной псевдосимметрии кристаллографических позиций.

Практическая ценность выполненной 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 $(\eta-r)$ -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 $(\eta-r)$ -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.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Метод исследования псевдосимметричных особенностей атомных структур кристаллов, основанный на анализе $(\eta-r)$ -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: $Ca_{2.84(2)}Nb_{1.71(18)}Ga_{2.92(2)}O_{12}$, $[Ca_{2.84(1)}Er_{0.02(1)}]Nb_{1.81(1)}Ga_{2.89(1)}O_{12}$, $[Ca_{2.70(1)}Er_{0.17(1)}]Nb_{1.8(1)}Ga_{3.16(1)}O_{12}$, $[Ca_{2.67(12)}Er_{0.03(1)}]Nb_{1.87(11)}Ga_{2.84(13)}O_{12}$.

5. Для кристаллов кальций-ниобий-галлиевых гранатов, легированных ионами эрбия, характерна локальная псевдосимметрия атомного окружения позиции 24c, 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

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 Собрание по Рентгенографии и Кристаллохимии Минералов (2003 г., С. Петербург), межрегиональная/всероссийская научная школа для студентов и аспирантов (МНШ/ВНШ г.Саранск, 2002-2006 гг.).

Публикации и личный вклад автора

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.

Автором разработана и получена основная часть приведенных в диссертации методов и результатов, вынесенных на защиту и перечисленных в разделе «Научная новизна работы».

Часть работы была выполнена при частичной финансовой поддержке следующих грантов: НШ – 4964.2006.5, РФФИ 07-02-00055-а, тема НИЧ ННГУ Н-018.

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

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

Автор выражает благодарность за ценное обсуждение результатов данной диссертационной работы 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. Алексееву, д.х.н. Е.Л. Белоконевой, а также всему коллективу кафедры кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка литературы, двух приложений, изложенных на 170 страницах. Диссертация содержит 14 рисунков, 26 таблиц и список литературы из 78 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении диссертационной работы приводится обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цели работы, описана научная новизна и

практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены обстоятельства апробации работы.

Глава 1

Первая глава диссертации содержит описание федоровской псевдосимметрии кристаллов. Рассматриваются наиболее распространенные причины возникновения федоровской псевдосимметрии в кристаллах. Приводятся примеры влияния псевдосимметрии кристаллов на их физические свойства. Приведено краткое описание известных методов количественной оценки симметричности атомных структур кристаллов. В настоящее время наибольшее распространение получили два метода. Метод атомных смещений, основанный на анализе смещений атомов из наиболее симметричных позиций [4-5, 7-8] и метод расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла [1], при помощи функционала:

$$\eta_i[\rho(r)] = \frac{\int_V \rho(\vec{r})\rho(\hat{t}\vec{r})dV}{\int_V \rho^2(\vec{r})dV}, \quad (1)$$

где $\rho(r)$ – 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 интеграл от произведения двух функций электронных плотностей, исходной и преобразованной относительно операции \hat{t} . Знаменатель дроби служит для нормировки значения функционала.

В данной работе для оценки степени инвариантности атомной структуры кристалла будет использоваться функционал вида (1).

В первой главе также рассматривается возможность введения критерия псевдосимметричности атомной структуры кристалла. На основе анализа литературных источников установлено, что строгое введение количественного критерия псевдосимметричности кристалла невозможно, ввиду неоднозначного влияния степени инвариантности электронной плотности на различные физические свойства кристаллов.

Глава 2

Во второй главе диссертации описаны разработанные автором оригинальные вычислительные методы исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов. В работе доказано, что при федоровском повышении симметрии от группы G до группы T ($G \subset T$) любой псевдосимметричный кристалл может быть однозначно описан максимально $(N-I)$ величиной степени инвариантности электронной плотности кристалла, где N – индекс подгруппы G в T . Описан новый алгоритм вычисления функционала (1), позволяющий расширить возможности применения данного функционала для исследования псевдосимметрии кристаллов и значительно упростить реализацию программного обеспечения ЭВМ.

Предложен метод количественной оценки степени инвариантности векторного поля $F(r)$ в кристалле относительно оператора преобразования $\hat{t} = \{\varphi | t\}$ при помощи функционала

$$\mu_f[F(\vec{r})] = \frac{\int_V (\vec{F}(\vec{r}), \varphi^F(\hat{t}\vec{r})) dV}{\int_V (\vec{F}(\vec{r}))^2 dV} . \quad (2)$$

Интегрирование в (2) ведется по объему элементарной ячейки V . Функционал $\mu_f[F(\vec{r})]$ может принимать значения в диапазоне от -1 до 1. Если $\mu_f[F(\vec{r})]=1$, то поле $F(\vec{r})$ полностью инвариантно относительно преобразования \hat{t} , если $\mu_f[F(\vec{r})]=-1$, то поле $F(\vec{r})$ полностью антисимметрично относительно заданного преобразования \hat{t} . В зависимости от способа расчета поля $F(\vec{r})$ функционал (2) может быть рассчитан разными методами. Возможно применение различных численных методов интегрирования. Наиболее предпочтительным представляется вычисление функционала (2) в обратном пространстве, когда поле $F(\vec{r})$ раскладывается в ряд Фурье. В диссертации описан алгоритм расчета (2) в обратном пространстве, где в качестве $F(\vec{r})$ выступает кристаллическое поле, рассчитываемое по рентгеноструктурным данным.

Для оценки псевдосимметрии кристаллической структуры необходимо вначале определить положения элементов псевдосимметрии, относительно которых вероятна наибольшая величина степени инвариантности. Для этого разработаны два экспресс-метода поиска псевдосимметрии в атомных структурах кристаллов. Первый метод рассматривает кристалл в виде дискретной модели центров масс атомов, положение элемента псевдосимметрии вычисляется по межатомным векторам. Второй метод, использует обратное пространство для расчета методом быстрого преобразования Фурье дискретной карты зависимости степени инвариантности электронной плотности от положения элемента псевдосимметрии.

Как известно, разные точки кристаллического пространства, симметрия которого описывается пространственной группой G , характеризуются различной точечной симметрией. Считается, что для всех общих позиций характерна симметрия C_1 , нетривиальная точечная симметрия характерна лишь для частных позиций. Однако конкретное расположение атомов структуры может приводить к тому, что симметрия атомного окружения некоторых выделенных атомов может быть иная. В частности для ряда позиций может быть характерна точечная псевдосимметрия.

Алгоритм анализа такой локальной псевдосимметрии позиций следующий. В случае упорядоченных кристаллов строится множество тестовых операторов точечной симметрии, соответствующих различным точкам пересечения возможных элементов симметрии. Точками пересечения элементов симметрии, соответствующих тестовым операторам, являются исследуемые позиции кристаллического пространства. Оценка псевдосимметричности позиции осуществляется при помощи функционала (1). В качестве тестового примера приводятся результаты исследования локальной псевдосимметрии позиций атомов сурьмы для расшифрованных автором структур четырех кристаллов $Sb_1O_2N_1C_{32}H_{50}$, $Sb_1O_1N_1C_{32}H_{52}$, $Sb_1N_1O_3C_{49}H_{62}$, $Sb_2O_4C_{65}H_{67}Cl_3$. Было установлено, что позиция атома сурьмы в кристаллах $Sb_1O_2N_1C_{32}H_{50}$, $Sb_1O_1N_1C_{32}H_{52}$ и $Sb_1N_1O_3C_{49}H_{62}$ инвариантна относительно операторов точечной группы $2/m$ со степенью инвариантности электронной плотности $\eta_{2,y,m_y,\Gamma} \approx 0.4$. Позиции атомов сурьмы в кристалле $Sb_2O_4C_{65}H_{67}Cl_3$ не являются локально псевдосимметричными.

Для кристаллов, содержащих разупорядоченные фрагменты атомной структуры, псевдосимметрия позиции будет зависеть не только от расположения упорядоченной

части атомов, но и от характера неупорядоченности фрагмента структуры, имея в виду соответствующие правильные системы точек и все варианты их заполнения атомами. На практике анализ возможных распределений атомов в разупорядоченном фрагменте удобно делать методом Монте-Карло. Для разупорядоченного кристалла методом Монте-Карло генерируется серия элементарных ячеек, для каждой из которых производится расчет степени инвариантности электронной плотности относительно тестовых операторов. Полученные таким образом величины степени инвариантности электронной плотности для различных вариантов заполнения ПСТ атомами позволяют статистически оценить диапазон возможного изменения симметрии исследуемой позиции кристалла.

В качестве иллюстрации возможности приложения разработанных методов в других областях знания в работе описывается метод исследования псевдосимметрии биологических объектов, основанный на анализе матрицы яркости изображения биологического объекта при помощи следующего дискретного функционала:

$$\eta_q[I] = \frac{\sum_{i,j} I_{i,j} I'_{i,j}}{\sum_{i,j} I^2_{i,j}} \quad (3)$$

где Q – оператор симметрии, I – исходная матрица яркости пикселей изображения биологического объекта, I' – преобразованная относительно оператора симметрии Q матрица I . Яркость пикселей изображения биологического объекта является положительно определенной, скалярной, ограниченной величиной, следовательно, величина $\eta_q[I]$ может принимать значения в диапазоне от 0 до 1, аналогично функционалу (1).

На примере актиноморфного и зигоморфного цветков было показано, что применение теории групп и количественных оценок псевдосимметрии позволяет формализовать анализ различий в геометрии биологического объекта. Так, оба модельных цветка (актиноморфный и зигоморфный) описывались группой C_{5v} , однако, минимальные значения степени симметричности позволили четко диагностировать их различия, описываемые подгруппой C_5 для актиноморфного цветка и подгруппой C_s – для зигоморфного.

Глава 3

Третья глава диссертации посвящена описанию метода (η - r)-диаграмм исследования псевдосимметричных особенностей кристаллов. Данный метод удобен для сравнительного анализа псевдосимметрических особенностей разных кристаллов. Суть данного метода заключается в следующем. Определяется тип псевдосимметрии (трансляционная, инверсионная и т.п.), по отношению к которому анализируются атомные структуры кристаллов. Для каждого исследуемого кристалла рассчитывается соответствующая степень инвариантности $\eta_i[\rho(x)]$. Каждому кристаллу ставится также в соответствие число r , определяемое как

$$r = Z_T \left(\sum_{j=1}^K Z_j^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Здесь Z_T – атомный номер атома с наибольшей рассеивающей способностью, суммирование производится по всем K атомам в элементарной ячейке кристалла. Величина r может меняться в пределах от 0 до 1, и показывает вклад наиболее «тяжелого» атома в распределение электронной плотности кристалла.

Каждый кристалл изображается точкой на диаграмме, по осям которой отложены величины $\eta_i[\rho(x)]$ и r . Такая диаграмма называется (η - r)-диаграммой.

На рис. 1 приведены (η - r)-диаграммы трансляционной и инверсионной псевдосимметрии для кристаллов из Кембриджского банка структурных данных, описываемых группой $P2_1/b$ и $P2_1$ соответственно.

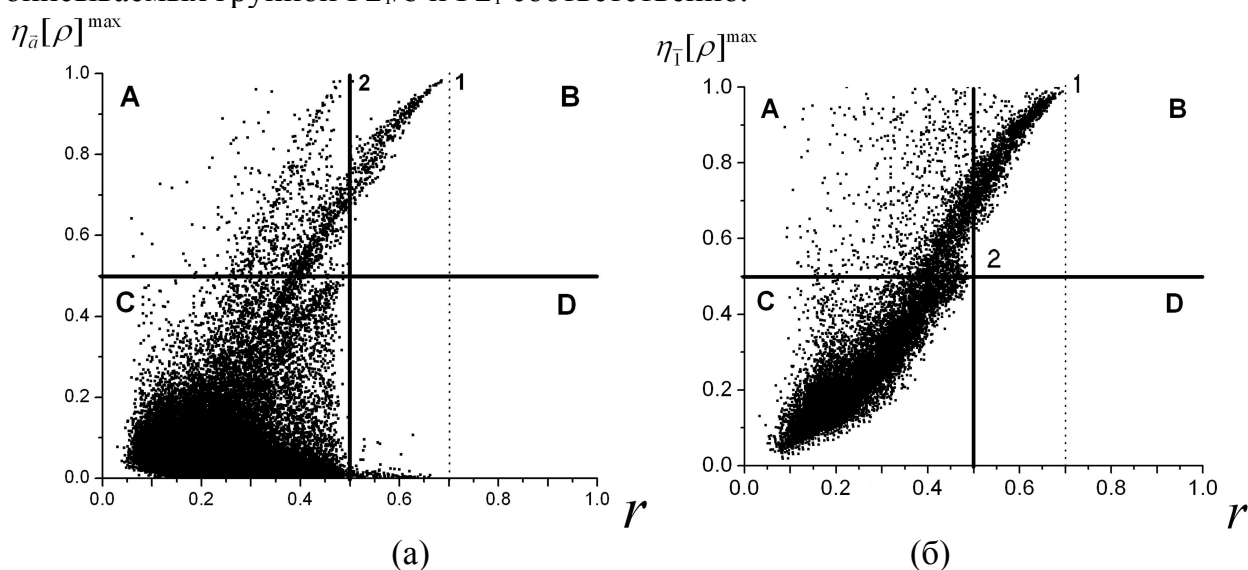


Рис. 1. Диаграммы η - r трансляционной псевдосимметрии кристаллов из Кембриджского банка структурных данных, описываемых группой симметрии $P2_1/b$ (а) и инверсионной псевдосимметрии кристаллов, описываемых группой симметрии $P2_1$ (б).

Для удобства анализа результатов поле каждой диаграммы разделено на 4 области. Область A ($0.5 \leq \eta_i[\rho(x)]^{\max} \leq 1$; $0 \leq r \leq 0.5$) 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 ($0.5 \leq \eta_i[\rho(x)]^{\max} \leq 1$; $0.5 \leq r \leq 1$) 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 ($0 \leq \eta_i[\rho(x)]^{\max} \leq 0.5$; $0 \leq r \leq 0.5$) содержит атомные структуры, состоящие из атомов с приблизительно одинаковыми атомными номерами и с низкой псевдосимметрией. Область D ($0 \leq \eta_i[\rho(x)]^{\max} \leq 0.5$; $0.5 \leq r \leq 1$) содержит не псевдосимметричные кристаллы, в состав которых входит один или несколько «тяжелых» атомов.

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.

На диаграмме рис. 1(а) представлены результаты исследования для 103647 кристаллов, описываемых пространственной группой симметрии $P2_1/b$, 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 кристаллов органических и элементоорганических соединений в этой пространственной группе 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 атомным структурам кристаллов, которые характеризуются разным числом ПСТ, занятых «тяжелыми» атомами. Последовательности 1 и 2 (рис. 1(а)) соответствуют атомным структурам со значительной трансляционной псевдосимметрией, содержащим соответственно два и четыре «тяжелых» атома в элементарной ячейке. Последовательность 1 образована кристаллами с тяжелыми атомами, которые занимают 2-кратные частные ПСТ, например, $2a(0,0,0)$, $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$. Последовательность 2 образуют кристаллы с тяжелыми атомами, располагающимися по 4-кратным общим ПСТ с такими значениями координат, при которых характерно сокращение трансляции, $\left(x, y, \frac{1}{4}\right)$, $\left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}\right)$, $\left(\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right)$, $\left(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}\right)$.

Пространственная группа $P2_1$ представлена на диаграмме 14122 атомными структурами, из которых около 22.8% являются псевдоцентросимметричными (рис. 1(б)). Область A диаграммы содержит 1730 атомных структур, в большинстве из которых повышение симметрии происходит за счет упорядочения некоторой части правильных систем точек, заселенных атомами. Область B содержит 1485 атомных структур, большая часть из которых расположена на последовательности 1, образованной кристаллами с двумя «тяжелыми» атомами.

Результаты исследования трансляционной и инверсионной псевдосимметрии органических и элементоорганических кристаллов (статистика по группам пространственной симметрии) приведены в приложении диссертации. Статистика распределения псевдоинверсионных и псевдотрансляционных кристаллов по сингониям приведена в табл. 1.

Табл. 1.

Число псевдосимметричных структур кристаллов органических и элементоорганических соединений по сингониям

	Трикли- ная	Моноклин- ная	Ромби- ческая	Тетраго- нальная	Гексаго- нальная	Куби- ческая
Инверсионная псевдосимметрия						
Общее число исследованных нецентросимметричных кристаллов	576	20362	33794	3426	2053	496
Число псевдосимметричных 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 исследованных структур	64371	151739	49935	4676	4522	340
Число псевдосимметричных структур	899 (1.4%)	8068 (5.3%)	3022 (6.1%)	584 (12.5%)	303 (6.7%)	36 (10.6%)

Глава 4

В четвертой главе приводятся результаты расшифровки методами рентгеноструктурного анализа атомных структур кристаллов концентрационного ряда кристаллов кальций-ниобий-галлиевых гранатов, легированных ионами эрбия: $\text{Ca}_{2.84(2)}\text{Nb}_{1.71(18)}\text{Ga}_{2.92(2)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.84(1)}\text{Er}_{0.02(1)}]\text{Nb}_{1.81(1)}\text{Ga}_{2.89(1)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.70(1)}\text{Er}_{0.17(1)}]\text{Nb}_{1.8(1)}\text{Ga}_{3.16(1)}\text{O}_{12}$, $[\text{Ca}_{2.67(12)}\text{Er}_{0.03(1)}]\text{Nb}_{1.87(11)}\text{Ga}_{2.84(13)}\text{O}_{12}$.

Концентрация ионов эрбия в образцах варьировалась от 0 до 12.4 ат.%. Рентгеновский эксперимент был проведен на автоматическом рентгеновском дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с каппа-гонометром (MoK_α излучение, режим трубки 50/40 кВ/мА, графитовый монохроматор) и CCD детектором SAPHIRE III при температуре 100 К. Атомная структура уточнялась методом наименьших квадратов в полноматричном приближении в комплексе SHELX97 [12].

В ходе эксперимента было установлено, что все исследуемые образцы серии КНГГ:Er имеют кубическую элементарную ячейку и описываются пространственной группой симметрии $Ia\bar{3}d$ [13]. Все позиции, заселенные катионами, являются частными (24c, 16a, 24d) и их координаты не меняются с введением активаторной примеси. Ионы кислорода располагаются по общей правильной системе точек 96h. Для всех катионных позиций было обнаружено наличие вакансий [14, 15]. Полученные рентгеноструктурные данные для кристаллов КНГГ:Er³⁺ хорошо согласуются с приведенными в литературе для кристалла КНГГ:Nd³⁺ [14].

В работе исследованы псевдосимметрические особенности позиции 24с с координатами $\{\frac{1}{8}, 0, \frac{1}{4}\}$ (пр. гр. $Ia\bar{3}d$) [13], заселенной ионами кальция и эрбия. Ионы эрбия в кристаллах КНГГ:Er³⁺ являются оптически активными центрами. Симметрия окружения ионов эрбия может существенно повлиять на электронную структуру оптически активных центров, следовательно, и на спектрально люминесцентные свойства всего кристалла [14, 15].

Собственная симметрия позиции 24с согласно пространственной группе $Ia\bar{3}d$ описывается точечной группой симметрии D_2 , однако, в силу разупорядоченности атомной структуры кристаллов КНГГ реальная симметрия данной позиции будет зависеть от конкретного распределения атомов в элементарной ячейке кристалла. Расчетами установлено, что средняя степень инвариантности электронной плотности для позиций 24с кристаллов КНГГ:Er³⁺ относительно операторов осей второго порядка группы D_2 с ростом концентрации ионов эрбия уменьшается от 0.945(4) до 0.840(9).

Исследование локальной псевдосимметрии позиции 24с показало, что электронная плотность кристаллов КНГГ также характеризуется высокой степенью инвариантности относительно операторов, которые принадлежат множеству дополнения группы D_2 до группы симметрии D_{2d} ($D_{2d}\setminus D_2$). Так например, для операторов m_x и m_y средняя степень инвариантности функции электронной плотности в беспримесном кристалле КНГГ составила $\eta_{m_x}[\rho(r)] = 0.885(5)$ и $\eta_{m_y}[\rho(r)] = 0.889(5)$ соответственно. При увеличении концентрации ионов эрбия до 12 ат. % средняя степень инвариантности электронной плотности относительно операторов m_x и m_y меняется незначительно. Следовательно, в реальном кристалле КНГГ:Er³⁺ симметрия окружения позиции 24с может описываться одной из подгрупп группы D_{2d} , в том числе и тривиальной.

Методом исследования локальной псевдосимметрии позиций было проведено исследование симметричных особенностей всех атомных позиций 110 атомных структур кристаллов со структурой граната. Информация об атомных структурах кристаллов была взята из банка неорганических соединений ICSD (Release 2004).

Было установлено, что около 95% исследованных кристаллов со структурой граната характеризуются локальной псевдосимметрией катионных позиций. Псевдосимметричные особенности катионных позиций в этих кристаллах аналогичны установленным для кристаллов КНГГ. Локальная псевдосимметрия катионных позиций в 95% исследованных кристаллов описывается следующим образом: позиция 24с с собственной симметрией D_2 локально псевдосимметрична относительно группы D_{2d} , позиция 16а с собственной симметрией S_6 локально псевдосимметрична относительно группы T_h , позиция 24d с собственной симметрией S_4 локально псевдосимметрична относительно группы D_{2d} . Общая позиция 96h, заселяемая анионами, не является локально псевдосимметричной. В 5% исследованных кристаллов локальная псевдосимметрия катионных позиций оказалась низкой ($\eta < 0.5$), симметрия катионных позиций в этих кристаллах соответствует определенной по пространственной группе.

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 -г)-диаграмм.
4. Предложен метод исследования локальной псевдосимметрии позиций кристаллического пространства для упорядоченных и частично разупорядоченных кристаллов.
5. Методом (η -г)-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 заселения «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 -г)-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 24с 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 инвариантности электронной плотности кристаллов относительно поворотов вокруг осей второго порядка группы D_2 от 0.94(1) до 0.84(1).

Цитируемая 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. Псевдосимметрия и сегнетоэлектрические фазовые переходы в структурном типе КТР / Каткова М.Р., Носов С.С., Чупрунов Е.В., Белоконева Е.Л. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 707-709.
4. Search for Pnma materials with high-temperature structural phase transitions / Igartua J. M., Aroyo M. I., Kroumova E., Perez-Mato J. M. // Acta Cryst. 1999. B55. P. 177-185.
5. Abrahams S. C., Kurtz S.K., Jamieson P.B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectric// Phys. Review. 1968. Vol. 172. Num. 2. P. 551-553.
6. Richard E., Marsh, Anthony L. Spek. Use of software to search for higher symmetry: space group $C2$ // Acta Cryst. 2001. B57. P. 800-805.
7. Igartua J. M., Aroyo M. I., Perez-Mato J. M. Systematic search of materials with high-temperature structural phase transitions: Application to space group $P2_12_12_1$ // Phys. Review. 1996. B Vol. 54. Num. 18. P. 12744-12752.
8. Methods for pseudosymmetry evaluation: a comparison between the atomic displacements and electron density approaches / Cesar Capillas, Mois I. Aroyo, J. Manuel Perez-Mato. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 691–699.
9. Структурная обусловленность квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ / Черная Т.С., Марычев М.О., Иванов В.А., Иванов Н.Ю., Чупрунов Е.В., Ивлева Л.И., Симонов В.И. // Кристаллография, 2007. Т. 52. №. 6. С. 1092–1095.
10. 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 / Иванов В.А., Бурдов В.А., Марычев М.О., Титаев Д.Н., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4, С. 714-719.
11. Чупрунов Е. В., Тархова Т. Н., Козлова Г. И. О локально-центросимметричных группах симметрии // Кристаллография. 1988. -303. -№1. -С. 105.
12. Sheldrick G. M. SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2) / University of Göttingen. Germany. 1997.
13. International Tables for Crystallography (2006). Volume A, Space-group symmetry. / International Union of Crystallography 2006.
14. Кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства катион-дефицитного граната $Ca_3(Nb,Ga)_2Ga_3O_{12}-Nd^{3+}$ / Каминский А.А., Белоконева Е.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. Т. 22. №7. 1986. С. 1061.
15. Спектроскопические и структурные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} / Малов А.В., Марычев М.О.,

Основные результаты диссертации изложены в работах:

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях из перечня ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты на соискание ученой степени кандидата наук

1. Получение монокристаллов, расшифровка и анализ кристаллических структур минералоподобных соединений урана (VI) и молибдена (IV) с оксоанионными элементами пятой группы (P, As, V, Nb) и некоторыми низкозарядными катионами/ Алексеев Е.В., Сулейманов Е.В., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // Вестник нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, серия физика твердого тела. 2004. Вып. 1(7). С.75-81.
2. Псевдосимметрия структурных фрагментов и ее использование для анализа физических свойств кристаллов/ Иванов В.А., Иванов Н.Ю., Марычев М.О., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. 2006. Вып. 1(9). С.85-89.
3. Hexacoordinate triphenylantimony(V) complex with tridentate bis-(3,5-di-tert-butylphenolate-2-yl)-amine ligand: Synthesis, NMR and X-ray study / Poddel'sky A.I., Somov N.V., Kurskii Y.A., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Journal of Organometallic Chemistry. 2008. 693. P.3451-3455.
4. Спектроскопические и структурные свойства кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, активированных ионами Er^{3+} / Малов А.В., Марычев М.О., Рябочкина П.А., Сомов Н.В., Ушаков С.Н., Чупрунов Е.В. // Вестник Нижегородского государственного университета. 2008. № 6. С.46-52.
5. Triethylantimony(V) complexes with bidentate O,N-, O,O- and tridentate O,N,O-coordinating o-iminoquinonato/o-quinonato ligands: Synthesis, structure and some properties/ Poddel'sky A.I., Vavilina N.N., Somov N.V., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Journal of Organometallic Chemistry. 2009. V. 694. Issue 21. P.3462-3469.
6. 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.
7. Сомов Н.В., Рябочкина П.А., Чупрунов Е.В. Исследование локальной симметрии функции электронной плотности кристаллов структурного типа граната // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского, раздел "Физика твердого тела". 2009. Т. 5. С.38-41.
8. Приложение теории групп к описанию псевдосимметрии биологических объектов/ Гелашвили Д.Б., Чупрунов Е.В., Марычев М.О., Сомов Н.В., Широков А.И., Нижегородцев А.А. // Журнал общей биологии. 2010. Т. 71. № 6. С.497-513.
9. Antimony(V) catecholato complexes based on 4,5-dialkylsubstituted o-benzoquinone. The spectroscopic and electrochemical studies. Crystal structure of $[Ph_4Sb]^+[Ph_2Sb(4,5-Cat)_2]^-$ / Poddel'sky A.I., Smolyaninov I.V., Somov N.V., Berberova N.T., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Journal of Organometallic Chemistry. 2010. V. 695. P.530-536.

Другие публикации

10. Сомов Н.В., Носов С.С. Псевдосимметрические особенности органических кристаллов триклинной сингонии // «Структура и свойства твердых тел»: Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2001 С. 34-37.
11. Сомов Н.В., Носов С.С. Поворотная псевдосимметрия атомных структур органических кристаллов // «Структура и свойства твердых тел»: Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2002. С. 62-65.
12. Полетаева Т. А., Сомов Н.В. Псевдосимметрия атомных структур неорганических кристаллов, описываемых локально-центросимметричными группами триклинной, ромбической и тетрагональной сингонии // «Структура и свойства твердых тел»: Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2003. С. 41-45.
13. Полетаева Т. А., Сомов Н.В. Исследование трансляционной псевдосимметрии атомных структур неорганических кристаллов гексагональной и кубической сингонии // «Структура и свойства твердых тел»: Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2004 С. 89-95.
14. Сорокин А.В., Сомов Н.В. Исследование влияния псевдосимметрии атомной структуры кристалла на симметрию обратного пространства // «Структура и свойства твердых тел»: Сб. научных трудов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2007. С. 28-32.
15. Кашурин А.В., Сомов Н.В. Исследования псевдосимметричных особенностей гранатоподобных кристаллов// «Структура и свойства твердых тел»: Сб. научных трудов. Издательство Нижегородского госуниверситета. 2008. Вып. 12. С. 48-55.
16. Поиск молекулярных кристаллов с высокой степенью центросимметричности / Иванов В.А., Сомов Н.В., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. // Вестник Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского. 2008. № 1. С. 21-24.

Тезисы докладов на научных и научно-технических конференциях всероссийского и международного уровня

17. Сомов Н.В., Полетаева Т.А., Чупрунов Е.В. Алгоритмы параллельных вычислений степени инвариантности кристаллических структур // Сборник тезисов Второго Международного семинара "Параллельные Вычисления на Кластерных Системах", Нижний Новгород. 2002. С. 33-34.
18. Сомов Н.В., Полетаева Т.А., Чупрунов Е.В. Псевдосимметрия атомных структур, построенных на базе плотнейших упаковок // Сборник тезисов XV Международное Собрание по Рентгенографии и Кристаллохимии Минералов. Санкт-Петербург. 2003 С. 168-169.
19. Сомов Н.В., Полетаева Т.А., Чупрунов Е.В. Трансляционная псевдосимметрия плотноупакованных неорганических атомных структур // Сборник тезисов XXII научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова. Нижний Новгород. 2003. С. 85-87.
20. Pseudosymmetry of crystals undergoing phase transitions/ Ivanov V.A., Somov N.V., Faddeev M.A., Chuprunov E.V. // "Singles crystals and their application in the XXI century-2004": Сборник тезисов. Александров. 2004. С. 128-132.
21. Сомов Н. В., Чупрунов Е. В. О псевдосимметрии органических кристаллов // Сборник тезисов конференции: «Структура и свойства твердых тел». Нижний Новгород. 2006. С. 64-67.
22. Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. Рентгеноструктурное исследование кристаллов концентрационной серии кальций-ниобий-галлиевых гранатов легированных ионами

эрбия // Тезисы докладов VII национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». ИК РАН – РНЦ КИ Москва. 2009. С.386-386.

Тезисы докладов на конференциях студентов и молодых ученых

23. Сомов Н.В., Носов С.С. Псевдосимметрические особенности органических кристаллов триклинной сингонии // Сборник тезисов научной студенческой конференции. Н. Новгород. 2001. С. 21-22.

24. Сомов Н.В., Носов С.С., Чупрунов Е. В. Поворотная псевдосимметрия атомных структур органических кристаллов // Сборник тезисов МНШ для студентов и аспирантов Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение. Саранск. 2002. С. 72-73.

25. Сомов Н.В., Носов С.С. Поворотная псевдосимметрия атомных структур органических кристаллов // сборник тезисов научной студенческой конференции, Нижний Новгород. 2002. С. 12.

26. Сомов Н.В. Псевдосимметрия атомных структур, построенных на базе плотнейших упаковок//Сборник тезисов научной студенческой конференции. Нижний Новгород. 2003. С. 28.

27. Сомов Н.В., Полетаева Т. А., Чупрунов Е. В. Псевдосимметрия атомных структур, построенных на базе плотнейших упаковок // Сборник тезисов 9 Нижегородской сессии молодых ученых (физика, химия, медико- биологические науки), Н. Новгород. 2004. С. 126-128.

28. Сомов Н.В., Полетаева Т.А. Псевдосимметрия атомных структур, построенных на базе плотнейших упаковок // Сборник тезисов МНШ для студентов и аспирантов Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение. Саранск. 2003. С. 43-44.