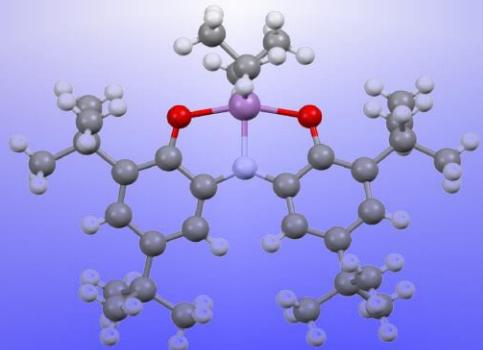
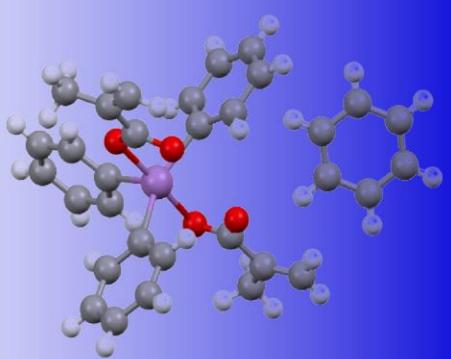
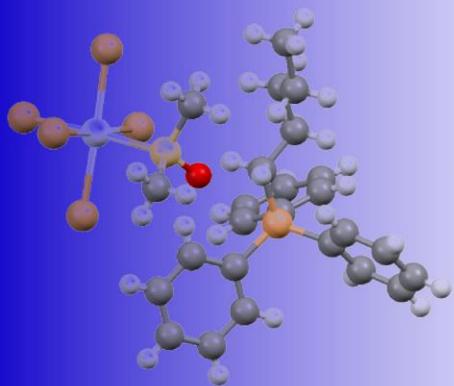
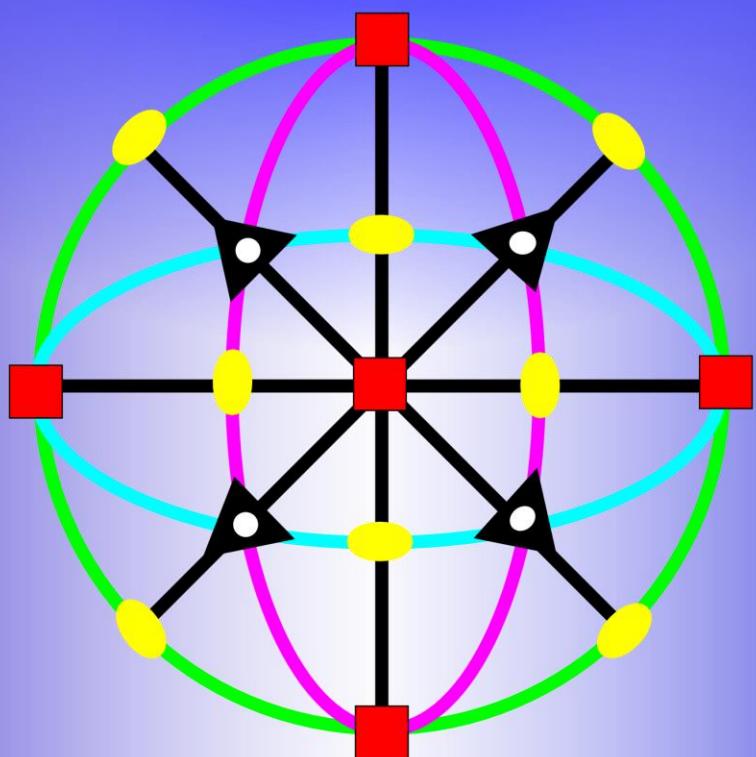


Н.В. Сомов



Псевдосимметрия кристаллов



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Н.В. Сомов

ПСЕВДОСИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие

Под редакцией проф. Е.В. Чупрунова

Рекомендовано Ученым советом физического факультета
для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки
011200 – «Физика»

Нижний Новгород
2014

УДК 548
ББК 22.3
С-61

С-61 Сомов Н.В. ПСЕВДОСИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ: Учебное пособие / Под редакцией проф. Е.В. Чупрунова. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 62 с.

Рецензенты: д.ф.-м.н. **Дудка А.П.**, д.ф.-м.н. **Трушин В.Н.**

В учебном пособии даны основы теоретико-группового подхода к описанию псевдосимметрии атомных структур кристаллов. Изложен математический аппарат количественной оценки степени инвариантности электронной плотности кристалла. Приведены примеры практического применения описанных в пособии методов исследования псевдосимметрии кристаллов. Описан авторский пакет компьютерных программ **PseudoSymmetry**, позволяющий проводить исследования псевдосимметрических особенностей кристаллов.

Учебное пособие предназначено для студентов, аспирантов и научных работников, занимающихся кристаллографией, кристаллохимией и рентгеноструктурным анализом.

Работа поддержанна грантом (соглашение от 27 августа 2013 г. №02.В.49.21.0003 между Министерством образования и науки Российской Федерации и ННГУ им. Н.И. Лобачевского)

Ответственный за выпуск:
председатель методической комиссии
физического факультета ННГУ, к.ф.-м.н., доцент **Сдобняков В.В.**

УДК 548
ББК 22.3

© Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Псевдосимметрия в природе	6
2. Методы количественной оценки степени симметричности атомной структуры кристалла	8
3. Описание псевдосимметрии атомной структуры кристалла	12
4. Поиск псевдосимметричных преобразований электронной плотности кристалла.....	13
5. Атомные смещения и их применение для описания псевдосимметрии атомных структур кристаллов	17
6. Примеры исследования структуры псевдосимметричных кристаллов	19
Приложение 1. Описание интерфейса программы PseudoSymmetry Studio	25
1.1. Общая информация	25
1.2. Системные требования	26
1.3. Концепция интерфейса программы PseudoSymmetry Studio.....	27
1.4. Главное меню программы	28
1.5. Панель инструментов.....	29
1.6. Панель состояния	29
1.7. Редактор атомных структур	30
1.8. Редактор операторов	32
1.9. Редактор настроек программы	34
1.10. Редактор результатов расчетов	36
Приложение 2. Описание формата CIF-файлов	39
2.1. Общие сведения о формате CIF-файлов	39
2.2. Специальные символы	42
2.3. Информация о кристалле.....	43
2.4. Параметры элементарной ячейки кристалла.....	45
2.5. Симметрия кристалла	46
2.6. Таблица атомов.....	47
2.7. Геометрические и характеристики атомной структуры кристалла	52
Приложение 3. Рекомендации по использованию программы PseudoSymmetry Studio	55
Вопросы и задания для самостоятельного изучения	57
Литература	58

ВВЕДЕНИЕ

Симметрия – это свойство системы геометрических или физических объектов быть инвариантной относительно группы изометрических преобразований. С точки зрения классической кристаллографии симметрия атомной структуры любого кристалла описывается одной из 230 пространственных (федоровских) групп симметрии [1–3].

Часть кристаллов являются *псевдосимметричными*, основная часть их атомной структуры описывается более высокой группой симметрии, чем кристалл в целом. Более строго определение псевдосимметричного кристалла можно сформулировать на основе понятия функции электронной плотности кристалла.

Будем называть кристалл *псевдосимметричным*, если большая часть его электронной плотности инвариантна относительно надгруппы H пространственной группы симметрии кристалла G , описывающей атомную структуру кристалла в целом ($H \supset G$). Если группы G и H являются федоровскими, то такую псевдосимметрию называют *федоровской* [2].

Известно, что симметрия определяет возможный спектр физических свойств кристалла [1–5]. Псевдосимметрия также может оказывать влияние на структурно зависимые физические свойства кристаллов [6–15]. Так, например, на дифракционных картинах от псевдосимметричных кристаллов наблюдаются закономерные погасания отдельных групп рефлексов. Вид дифракционной картины от псевдосимметричного кристалла соответствует более высокой группе симметрии, чем реальная симметрия кристалла. Это приводит к существенным затруднениям при проведении рентгеноструктурного анализа псевдосимметричных кристаллов.

Свойства псевдосимметрии можно использовать для поиска кристаллов, подверженных структурным фазовым переходам второго рода [7–9, 12]. В процессе структурного фазового перехода второго рода базовая структура кристалла (высокосимметричная фаза) испытывает небольшие искажения, описываемые параметром порядка. При этом группа симметрии атомной низкосимметричной фазы является подгруппой симметрии структуры высокосимметричной фазы. Следовательно, атомная структура кристалла, подверженного структурному фазовому переходу второго рода, в низкосимметричной фазе должна представлять собой псевдосимметричный кристалл. Следовательно, псевдосимметричность атомной структуры в низкосимметричной фазе является необходимым условием существования структурного фазового перехода второго рода в кристалле [16].

В настоящее время опубликован ряд работ, в которых описано влияние псевдосимметрии на различные физические свойства кристаллов, такие как пьезоэффект, генерация второй оптической гармоники, флуоресценция редкоземельных ионов и т.д.

Применение количественных оценок для степени симметричности атомной структуры кристалла позволяет применить знания о псевдосимметрии

кристалла в широком спектре областей [17]. Например, появляется возможность поиска корреляции между степенью симметричности атомной структуры кристалла и величиной некоторых физических структурно зависимых свойств кристаллов.

Количественная оценка степени симметричности атомной структуры кристалла существенно расширяет возможности кристаллохимического анализа. Появляется возможность проводить сравнительный кристаллохимический анализ серий кристаллов со схожей атомной структурой, количественно описывать искажения атомной структуры кристалла, возникающие в процессе фазового перехода второго рода и т.д.

Данное учебное пособие содержит подробное описание современных методов исследования псевдосимметрии кристаллов. Вычислительные методы, описанные в пособии, реализованы в авторском пакете программ **PseudoSymmetry** [18]. В пособии рассмотрены практические примеры исследования псевдосимметрии кристаллов с помощью программы **PseudoSymmetry Studio**, входящей в пакете программ **PseudoSymmetry**. Описаны пользовательские функции программы **PseudoSymmetry Studio**, даны рекомендации по ее использованию и полезная справочная информация.

Пособие предназначено для студентов старших курсов физических и химических факультетов, аспирантов и научных работников, углубленно изучающих кристаллографию, занимающихся теорией симметрии и псевдосимметрии кристаллов, рентгеноструктурным анализом, кристаллохимией.

Данное учебное пособие необходимо при изучении учебных курсов «Рентгенография кристаллов» и «Компьютерные технологии в кристаллографии», которые читаются для студентов кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ.

Автор выражает искреннюю благодарность д.ф.-м.н., заведующему кафедрой кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, профессору Чупрунову Е.В. за всестороннюю помощь в создании данного пособия.

Автор благодарит рецензентов – д.ф.-м.н., старшего научного сотрудника Института кристаллографии РАН им. А.В. Шубникова Дудку А.П. и д.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника ННГУ им. Н.И. Лобачевского Трушина В.Н. за ценные замечания и предложения, высказанные в ходе обсуждения данного пособия.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ им. Н.И. Лобачевского, принимавшим участие в обсуждении данного учебного пособия, особую благодарность автор выражает аспиранту Андрееву П.В. за помощь в подготовке рукописи.

1. ПСЕВДОСИММЕТРИЯ В ПРИРОДЕ

Понятие симметрии широко применяется во многих областях жизнедеятельности человека [3]. Без симметрии сложно представить себе архитектуру, живопись, музыку и другие виды искусства. Добавляя, убирая или изменяя симметрию архитектурного строения, картины, музыкального или стихотворного произведения, автор меняет эстетическое восприятие человеком данного объекта искусства. В этой связи, например, вспоминаются работы нидерландского художника-графика Морица Корнилиса Эшера (1898–1972 г.), в которых особым образом переплетены симметрия и пространство. Работы Эшера популярны среди кристаллографов и математиков и практически любой учебник по кристаллографии содержит репродукции его работ.

Симметрия наблюдается у большинства биологических видов, населяющих нашу планету. Однако 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 огромное число 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 нетривиальной группой точечной симметрии. Понятие симметрии биологического объекта зачастую трактуется как субъективное восприятие геометрии с последующей формализацией. Другими словами, симметрию биологического объекта всегда идеализируют. В действительности любой биологический объект является псевдосимметричным [19, 20].

Наиболее симметричными природными объектами являются кристаллы, однако, как писали А.В. Шубников и В.А. Копчик: «Симметрия никогда не осуществляется в изделиях человека и природных объектах – кристаллах, растениях, животных – с математической точностью» [3]. Другими словами, любой реальный физический или биологический объект может быть только псевдосимметричным. Строгая симметрия присуща только идеализированным моделям реальных физических или биологических объектов. Например, при проведении рентгеноструктурного анализа кристалл считается симметричным, если среднестатистические координаты атомов, определяемые в эксперименте, совпадают с симметричными кристаллографическими позициями в пределах погрешности эксперимента.

Иногда значимое отклонение от идеализированной симметрии испытывает не вся атомная структура кристалла, а лишь ее небольшая часть. В таком случае говорят о псевдосимметрии атомной структуры кристалла. Рассмотрим подробнее, каким образом может возникать псевдосимметрия в кристаллах.

- ***Специальные параметры элементарной ячейки***

Подобное повышение симметрии происходит за счёт того, что некоторые кристаллические структуры описываются элементарными ячейками, имеющими параметры, мало отличающиеся от параметров более высокосимметричных ячеек. В этом случае говорят о псевдомоноклинности, псевдоромбичности кристаллической структуры и т.д.

- ***Искаженная симметричная структура***

Некоторые кристаллы построены на базе структурных типов, в которые внесены искажения, что понижает симметрию структуры по сравнению с симметрией базового структурного типа. Искажение базовой структуры может происходить за счёт смещения некоторых атомов из симметричных положений или за счёт замещения ряда атомов одного сорта атомами другого сорта. Примерами таких соединений являются многие кристаллы, построенные на базе искаженных плотнейших упаковок, а также большинство твёрдых растворов, значительная часть кристаллов-сегнетоэлектриков в сегнетофазе и др.

- ***Наличие нехарактеристических орбит***

Псевдосимметрия, в таких кристаллах, возникает в результате того, что большая часть атомов структуры заселяет нехарактеристические орбиты, т.е. орбиты, собственная симметрия которых выше симметрии пространственной группы кристалла [1].

- ***Псевдосимметричная суперпозиция орбит***

В ряде структур псевдосимметрия возникает за счёт того, что большая часть электронной плотности кристалла распределена по орбитам, суперпозиция которых имеет псевдосимметричное расположение.

Перечисленные формы повышения симметрии части атомной структуры кристалла могут наблюдаться в кристалле как по отдельности, так и в совокупности.

2. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ СИММЕТРИЧНОСТИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА

Существуют несколько способов описания псевдосимметричных кристаллов. В своем большинстве эти методы основаны на введении некоторых количественных оценок для выбранной модели атомной структуры кристалла. Модели атомных структур кристаллов условно можно разделить на два вида:

1) *дискретные* – атомная структура кристалла представляется в виде дискретного набора точек и, соответственно, радиус-векторов, соответствующих центрам масс атомов;

2) *непрерывные* – атомная структура кристалла представляется в виде некоторой непрерывной функции. Например, функции электронной плотности.

Каждый метод использует свои подходы, свою терминологию и свои вычислительные методы. Например, профессором Зорким П.М. (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) было введено понятие сверхсимметрии [4]. Сверхсимметрия в кристаллах возникает тогда, когда симметрично неэквивалентные молекулы преобразуются друг в друга нетривиальными операциями симметрии, не входящими в группу симметрии кристалла (см. п. 7.3 [4]). В качестве количественной оценки сверхсимметрии молекулярных кристаллов предлагается использовать средние и максимальные расхождения в координатах атомов молекул, совмещаемых такими нетривиальными операциями симметрии. Данный метод использует дискретную модель атомной структуры кристалла.

Исследованиями псевдосимметрии атомных структур кристаллов активно занимаются в Кристаллографическом центре в г. Бильбао (Испания) [21]. На сайте центра доступна программа *PSEUDO*, разработанная коллективом авторов: К. Капилас (*C. Capillas*), Е.С. Таски (*E.S. Tasci*), Г. де-ла Флор (*G. de la Flor*), Д. Оробенгоа (*D. Orobengoa*), Д.М. Перез-Мато (*J.M. Perez-Mato*) и М.И. Ароюо (*M.I. Aroyo*). В программе *PSEUDO* в качестве количественной характеристики описания псевдосимметрии кристаллов используются атомные смещения, которые определяются как величины смещения атомов реальной структуры из идеализированных симметричных положений. Данный метод также использует дискретную модель атомной структуры кристалла.

Непрерывная модель атомной структуры, построенная на базе функции электронной плотности кристалла, используется в методе, разработанном на физическом факультете ННГУ им. Н.И. Лобачевского профессором Чупруновым Е.В. с соавторами [17]. Суть данного метода заключается в том, что симметрию и псевдосимметрию кристалла авторы предлагают описывать через симметрийные свойства электронной плотности кристалла. В качестве количественной характеристики симметричности кристалла выступает величина степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно заданного преобразования. Рассмотрим данный метод более подробно.

Электронная плотность псевдосимметричного кристалла может быть представлена как суперпозиция двух электронных плотностей

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_G(\mathbf{r}) + \rho_H(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\rho_G(\mathbf{r})$ – электронная плотность, инвариантная относительно операторов пространственной группы симметрии G кристалла как целого; $\rho_H(\mathbf{r})$ – электронная плотность, инвариантная относительно надгруппы H группы симметрии кристалла G ($H \supset G$).

Надгруппа H может быть разложена по подгруппе G на левые смежные классы [22]

$$H = G \cup h_1 G \cup h_2 G \cup \dots \cup h_n G, \quad (2)$$

где множество операторов $\{h_i\} \in H$ и $\{h_i\} \notin G$. Следовательно, атомная структура псевдосимметричного кристалла формально может быть описана в терминах «группа» и «надгруппа». Количественным критерием «псевдосимметричности» кристалла удобно выбрать величину степени инвариантности электронной плотности, предложенную проф. Е.В. Чупруновым в 1988 г. [17]:

$$\eta_h[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{K} \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(h\mathbf{r}) dV. \quad (3)$$

Здесь $\rho(\mathbf{r})$ – исходная электронная плотность кристалла, $\rho(h\mathbf{r})$ – электронная плотность кристалла, преобразованная относительно оператора h , K – нормировочный коэффициент, определяемый следующим образом:

$$K = \int_V \rho(\mathbf{r})^2 dV. \quad (4)$$

Интегрирование в (3) и (4) осуществляется по всему объему элементарной ячейки кристалла V . Значение $\eta_h[\rho(\mathbf{r})]$ стремится к нулю, если доля $\rho_H(\mathbf{r})$ мала по сравнению с $\rho_G(\mathbf{r})$. В этом случае говорят, что электронная плотность кристалла асимметрична относительно преобразования h . Для псевдосимметричного кристалла ($h \in H \wedge h \notin G$) значения $\eta_h[\rho(\mathbf{r})]$ стремятся к единице. Функционал (3) равен единице, если $h \in G$. Это соответствует полной инвариантности электронной плотности кристалла относительно преобразования h .

Вычисление функционала (3) удобно проводить в обратном пространстве. Для этого электронную плотность кристалла представляют в виде ряда Фурье [23]

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r})), \quad (5)$$

где \mathbf{H} – вектор обратной решетки ($\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$), $F(\mathbf{H})$ – структурная амплитуда, определяемая следующим образом:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N f_j T_j O_j \exp(-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j)), \quad (6)$$

где f_j – атомный фактор, описывающий распределение электронной плотности атома, T_j – фактор атомных смещений [24], описывающий статические смещения атома и его тепловое движение (фактор Дебая-Валера [23]), O_j – заселенность кристаллографической позиции, \mathbf{r}_j – радиус вектор атома, суммирование проводится по всем атомам элементарной ячейки кристалла N . Подставим (5) в (3) и перегруппируем суммы:

$$\eta_h[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{KV^2} \int_V \sum_{\mathbf{M}} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) F(\mathbf{M}) \exp(-2\pi i((\mathbf{M}, \mathbf{r}) + (\mathbf{H}, h\mathbf{r}))) dV, \quad (7)$$

где \mathbf{H} и \mathbf{M} – векторы обратной решетки, по индексам которых производится суммирование.

Оператор преобразования h в кристаллографии принято записывать при помощи матрицы обобщённого поворота q и вектора трансляции \mathbf{t} , что согласно [1] можно записать в следующем компактном виде:

$$h = \{q | \mathbf{t}\}. \quad (8)$$

Свойства операторов (8) подробно рассмотрены в [1]. Преобразуем показатель экспоненты в (7) с учетом свойств оператора (8):

$$-2\pi i((\mathbf{M}, \mathbf{r}) + (q^T \mathbf{H}, \mathbf{r}) + (\mathbf{H}, \mathbf{t})), \quad (9)$$

где q^T – транспонированная матрица обобщённого поворота. Величина (\mathbf{H}, \mathbf{t}) в (9) не зависит от переменной интегрирования и, следовательно, может быть вынесена за знак интеграла.

Напомним, что для $a = \text{const}$ всегда $\int_0^{2\pi} a \cdot \exp(ix) dx \equiv 0$. Поэтому после

интегрирования суммы в (7) ненулевые значения будут иметь только те слагаемые, показатель экспоненты которых будут равен нулю. Это условие можно записать в виде следующего равенства

$$(\mathbf{M}, \mathbf{r}) + (q^T \mathbf{H}, \mathbf{r}) = 0. \quad (10)$$

Следовательно, векторы обратной решетки \mathbf{H} и \mathbf{M} будут однозначно связаны:

$$\mathbf{M} = -q^T \mathbf{H}. \quad (11)$$

С учетом сказанного, (3) можно записать в виде

$$\eta_h[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) F(-q^T \mathbf{H}) \exp(-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{t})), \quad (12)$$

где

$$K = \sum_{\mathbf{H}} |F(\mathbf{H})|^2. \quad (12a)$$

Значения структурных факторов для расчета (12) можно получить экспериментально либо рассчитать по формуле (6).

В реальных расчетах диапазон индексов суммирования h, k и l вектора обратной решетки \mathbf{H} в (12) ограничен. Расчеты (12), выполненные для разных диапазонов индексов обратной решетки приводят к получению разных

значений степени инвариантности электронной плотности. Уменьшение диапазона индексов обратной решетки приводит к уширению пиков электронной плотности атомов, и, как следствие, к увеличению значений $\eta_h[\rho(\mathbf{r})]$. Следовательно, сравнение абсолютных значений $\eta_h[\rho(\mathbf{r})]$ для разных атомных структур кристаллов возможно только в случае эквивалентности диапазонов h , k и l , используемых при расчете (12). При экспериментальном измерении структурных факторов дифракционными методами диапазон индексов h , k и l зависит от условий эксперимента, возможностей дифрактометра, отражающей способности кристалла на больших углах дифракции и от длины волны. Для удобства и унификации данных диапазоны индексов h , k и l описывают двумя характеристиками: первая характеристика – $\frac{\sin \theta_{\max}}{\lambda}$, где θ_{\max} – максимальный угол дифракции, λ – длина волны рентгеновского излучения. Значение $\frac{\sin \theta_{\max}}{\lambda}$ изменяется от 0 до ∞ , размерность – обратные ангстремы (\AA^{-1}). Вторую характеристику диапазона индексов h , k и l называют *разрешением* и определяют как минимальное межплоскостное расстояние d^{\min} , размерность – ангстремы (\AA). Обе характеристики связаны между собой уравнением Вульфа-Брэгга

$$d^{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\sin \theta^{\max}}{\lambda} \right)^{-1}. \quad (13)$$

При расчетах (12) удобно использовать ограничения индексов h , k и l следующих видов:

$$|\mathbf{H}| < 2 \left(\frac{\sin \theta^{\max}}{\lambda} \right) \quad (13a)$$

или

$$|\mathbf{H}| < \frac{1}{d^{\max}}. \quad (13b)$$

Для расчетов синтеза электронной плотности с хорошей точностью требуется разрешение 0.5 Å и выше. Поэтому во избежание ошибок, связанных с обрывом ряда Фурье, рекомендуется в расчетах использовать разрешение 0.5 Å или выше ($d^{\min} < 0.5 \text{ \AA}$).

Разрешение ниже 0.5 Å ($d^{\min} > 0.5 \text{ \AA}$) можно использовать для грубого, первичного анализа данных. Расчеты в этом случае будут проходить быстрее, а линейные размеры пиков степени инвариантности электронной плотности будут больше, что позволит находить их быстрее. Найденные таким образом, положения максимумов степени инвариантности электронной плотности далее следует уточнить при более высоком разрешении.

3. ОПИСАНИЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА

Для описания псевдосимметрии кристаллов удобно использовать математический аппарат теории групп [22]. Рассмотрим некоторые свойства псевдосимметрии, вытекающие из теоретико-группового метода описания псевдосимметричных кристаллов.

Надгруппа H , описывающая высокосимметричную часть атомной структуры кристалла, может быть представлена как объединение левых смежных классов разложения (2). Обозначим i -й элемент смежного класса, отвечающий h_i , как

$$c_i^1 = h_i g_i. \quad (14)$$

Элементы смежного класса принадлежат надгруппе $c_i^1 \in H$ и не принадлежат группе симметрии кристалла $c_i^1 \notin G$ [22].

Покажем, что степень инвариантности электронной плотности кристалла относительно элементов одного смежного класса $\{c_i^1\}$ одинакова. Для этого перепишем (3) с учетом (14)

$$\eta_{c_i^1}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{K} \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(c_i^1 \mathbf{r}) dV = \frac{1}{K} \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(h_i g_i \mathbf{r}) dV. \quad (15)$$

Поскольку $g_i \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}$, выражение (20) примет следующий вид:

$$\eta_{c_i^1}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{K} \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(h_i \mathbf{r}) dV. \quad (16)$$

Следовательно, степень инвариантности электронной плотности кристалла $\eta_{c_i^1}[\rho(\mathbf{r})]$ относительно операторов одного левого смежного класса c_i^1 одинакова и равна $\eta_{h_i}[\rho(\mathbf{r})]$. Аналогичные рассуждения можно провести для остальных смежных классов c_i^j .

На основе сказанного сформулируем правила количественного описания псевдосимметричного кристалла в терминах «группа – надгруппа»:

Если группа G является подгруппой индекса N для группы H , описывающей высокосимметричную часть атомной структуры кристалла, то для описания такого кристалла понадобиться не более ($N-1$) значения степени инвариантности электронной плотности относительно операторов множества $\{h_i\}$ ($h_i \in H \wedge h_i \notin G$), принадлежащих разным левым смежным классам.

4. ПОИСК ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ КРИСТАЛЛА

Анализ псевдосимметрии кристалла начинается с поиска операторов, относительно которых псевдоинвариантна атомная структура исследуемого кристалла. Для этого на основе пространственной группы симметрии кристалла строится множество точечных операторов симметрии $q_j \in Q$, разрешенных кристаллической решеткой, где Q – голоэдрическая точечная группа [1].

Задав матрицу обобщенного поворота q_j на основе функционала (3), можно построить функцию вида

$$\eta(\mathbf{t}) = \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{H}} G(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{t})), \quad (17)$$

где $G(\mathbf{H}) = F(\mathbf{H})F(-q_j^T \mathbf{H})$ – Фурье-коэффициент разложения степени инвариантности электронной плотности относительно преобразования координат, заданного матрицей обобщенного поворота q_j , \mathbf{t} – вектор трансляции оператора преобразования $h_j = \{q_j | \mathbf{t}\}$.

Таким образом, задача сводится к поиску максимумов для функций вида (17), построенных для различных $q_j \in Q$. Поставленная задача осложняется тем, что функционал (3) является невыпуклым, поэтому одному обобщенному повороту q_j будет соответствовать несколько трансляций t_k , отвечающих локальным максимумам (17).

Анализ функции (17) удобно проводить в два этапа. На первом этапе производится расчет (17) в узлах некоторой регулярной сетки трансляций.

Для скоростного вычисления (17) удобно использовать дискретное быстрое преобразование Фурье (ДБПФ) [25, 29]. Данный алгоритм позволяет выполнить преобразование массива Фурье-коэффициентов $\{G(\mathbf{H})\}$ в массив значений функции $\{\eta(\mathbf{t})\}$ той же размерности. Например, если диапазоны индексов $\{G(\mathbf{H})\}$ составляют

$$\begin{cases} h \in [-N_1, N_1] \\ k \in [-N_2, N_2], \\ l \in [-N_3, N_3] \end{cases}, \quad (18)$$

тогда массив значений $\{\eta(\mathbf{t})\}$ будет рассчитан в узлах регулярной сетки с шагами

$$\begin{cases} \Delta t_x = \frac{1}{2N_1 + 1} \\ \Delta t_y = \frac{1}{2N_2 + 1} \\ \Delta t_z = \frac{1}{2N_3 + 1} \end{cases} \quad (19)$$

Для реализации расчетов ДБПФ в программном комплексе **PseudoSymmetry** используется библиотека **FFTW** [25]. Алгоритмы ДБПФ, реализованные в данной библиотеке, работают с неотрицательными индексами. В (17) диапазон индексов включает также отрицательные значения. Поэтому (17) необходимо адаптировать следующим образом. Массив значений $\{G(\mathbf{H})\}$ представим в виде $\{G(\mathbf{M})\}$, где $\mathbf{M} = (m, n, p)$,

$$m \in [0, 2N_1 + 1], n \in [0, 2N_2 + 1], p \in [0, 2N_3 + 1]. \quad (20)$$

Если принять как сдвиг системы координат вектор

$$\mathbf{H}_0 = \{-N_1, -N_2, -N_3\}, \quad (21)$$

тогда (17) можно записать в виде

$$\eta(\mathbf{t}) = \frac{1}{K} \sum_{\mathbf{M}} G(\mathbf{M}) \exp(-2\pi i(\mathbf{M} + \mathbf{H}_0, \mathbf{t})). \quad (22)$$

После преобразования получим

$$\eta(\mathbf{t}) = \frac{\exp(-2\pi i(\mathbf{H}_0, \mathbf{t}))}{K} \sum_{\mathbf{M}} G(\mathbf{M}) \exp(-2\pi i(\mathbf{M}, \mathbf{t})). \quad (23)$$

Вычисление карты значений степени инвариантности электронной плотности по формуле (23) выполняется в два этапа. На первом этапе вычисляется сумма $\sum_{\mathbf{M}} G(\mathbf{M}) \exp(-2\pi i(\mathbf{M}, \mathbf{t}))$ методом ДБПФ, затем полученные

значения умножается на $\frac{\exp(-2\pi i(\mathbf{H}_0, \mathbf{t}))}{K}$.

Анализируя карту значений степени инвариантности электронной плотности $\{\eta(\mathbf{t})\}$, полученную описанным способом, можно сформировать множество векторов $\{\mathbf{t}_k\}$, отвечающих локальным максимумам (17) для заданного q_j . В программном комплексе **PseudoSymmetry** множество $\{\mathbf{t}_k\}$ формируется на основе следующего критерия:

$$\begin{cases} \eta(\mathbf{t}_k) > \eta^{\min} \\ \eta(\mathbf{t}_k) > \eta \left(t_{k,x} \pm \Delta t_x, t_{k,y} \pm \Delta t_y, t_{k,z} \pm \Delta t_z \right), \end{cases} \quad (24)$$

где η^{\min} – пороговое значение степени инвариантности электронной плотности, задаваемое исследователем; $t_{k,x}$, $t_{k,y}$ и $t_{k,z}$ компоненты вектора \mathbf{t}_k .

Следует обратить внимание, что полученное таким образом множество трансляций $\{\mathbf{t}_k\}$ является приближенным, т.к. анализировалась дискретная карта значений с шагами сетки (19). Поэтому, на втором этапе необходимо произвести уточнение трансляций $\{\mathbf{t}_k\}$ следующим методом.

Условием экстремума (17) будет равенство первых частных производных нулю:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t_x} = 0; \frac{\partial \eta}{\partial t_y} = 0; \frac{\partial \eta}{\partial t_z} = 0, \quad (25)$$

откуда получим

$$\begin{cases} \sum_{\mathbf{H}} ihG(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i(ht_x + kt_y + lt_z)) = 0 \\ \sum_{\mathbf{H}} ikG(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i(ht_x + kt_y + lt_z)) = 0 \\ \sum_{\mathbf{H}} ilG(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i(ht_x + kt_y + lt_z)) = 0 \end{cases}. \quad (26)$$

Система уравнений (26) является нелинейной, ее решение можно получить численным методом. Для этого разложим экспоненту в степенной ряд до квадратичного члена

$$\begin{aligned} \exp(ai\Delta x) &\approx \exp(aix_0) + ai \exp(aix_0)\Delta x - \frac{1}{2}a^2 \exp(aix_0)\Delta x^2 = \\ &= \alpha + \beta\Delta x + \gamma\Delta x^2, \end{aligned} \quad (27)$$

где $\Delta x = x - x_0$ – некоторое малое значение, x_0 – начальное значение параметра; a – произвольная константа. Тогда первое уравнение в (26) с учетом (27) можно записать в следующем виде:

$$\sum_{\mathbf{H}} G_h(\mathbf{H}) (\alpha_h + \beta_h \Delta t_x + \gamma_h \Delta t_x^2) = 0, \quad (28)$$

где

$$G_h(\mathbf{H}) = ihG(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i(kt_y + lt_z)), \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \alpha_h &= \exp(-2\pi i ht_x) \\ \beta_h &= -2\pi i h \exp(-2\pi i ht_x) \\ \gamma_h &= -2\pi^2 h^2 \exp(-2\pi i ht_x). \end{aligned} \quad (30)$$

После перегруппировки слагаемых в (28) получим уравнение следующего вида:

$$\sum_{\mathbf{H}} G_h(\mathbf{H}) \alpha_h + \Delta t_x \sum_{\mathbf{H}} G_h(\mathbf{H}) \beta_h + \Delta t_x^2 \sum_{\mathbf{H}} G_h(\mathbf{H}) \gamma_h = 0. \quad (31)$$

Для удобства введем обозначения

$$\begin{cases} A_h = \sum_{\mathbf{H}} G_h(\mathbf{H}) \gamma_h \\ B_h = \sum_{\mathbf{H}} G_h(\mathbf{H}) \beta_h \\ C_h = \sum_{\mathbf{H}} G_h(\mathbf{H}) \alpha_h. \end{cases} \quad (32)$$

Тогда (31) можно записать в более удобном виде

$$A_h \Delta t_x^2 + B_h \Delta t_x + C_h = 0. \quad (33)$$

Уравнение (33) является квадратным уравнением, в общем случае с корнями

$$\Delta t_{x1} = \frac{-B_h + \sqrt{D_h}}{2A_h}, \quad (34)$$

$$\Delta t_{x2} = \frac{-B_h - \sqrt{D_h}}{2A_h}, \quad (35)$$

$$D_h = B^2 - 4A_h C_h. \quad (36)$$

Поскольку нас интересует максимальное значение (17), то смещение параметра в точку с максимальным значением степени инвариантности электронной плотности кристалла определяется первым корнем Δt_{x1} (34). Аналогичным образом находятся остальные смещения компонент вектора трансляции:

$$\begin{cases} \Delta t_x = \frac{-B_h + \sqrt{D_h}}{2A_h} \\ \Delta t_y = \frac{-B_k + \sqrt{D_k}}{2A_k} \\ \Delta t_z = \frac{-B_l + \sqrt{D_l}}{2A_l} \end{cases}. \quad (37)$$

Уточнение компонент вектора трансляции \mathbf{t}_k производится по итерационной схеме

$$\mathbf{t}_{k,i+1} = \mathbf{t}_{k,i} + \begin{pmatrix} \Delta t_{x,i} \\ \Delta t_{y,i} \\ \Delta t_{z,i} \end{pmatrix}, \quad (38)$$

где i – номер итерации. За итерацию с $i=0$ принимается значение, полученное из множества $\{\mathbf{t}_k\}$. Уточнение по схеме (38) производится до тех пор, пока модули величин $\Delta t_{x,i}$, $\Delta t_{y,i}$ и $\Delta t_{z,i}$ в сумме не станут ниже заданной точности расчетов:

$$|\Delta t_x| + |\Delta t_y| + |\Delta t_z| < \delta. \quad (39)$$

Здесь δ – точность уточнения трансляционных компонент оператора преобразования координат. Величину δ целесообразно выбирать меньше погрешности определения координат атомов; так, если координаты атомов определены с точностью до четвертого знака после запятой (10^{-4}), то оптимальная величина $\delta = 10^{-6} \div 10^{-7}$.

5. АТОМНЫЕ СМЕЩЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПСЕВДОСИММЕТРИИ АТОМНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Зачастую при исследовании псевдосимметрических особенностей кристалла возникает необходимость поиска атомов, занимающих псевдосимметричные положения. Для решения такой задачи удобно рассчитать расстояния между атомами исходной атомной структуры и атомами, преобразованными относительно оператора псевдосимметрии. Пусть атомная структура задана множеством векторов центров масс атомов

$$S = \{\mathbf{r}_i\}. \quad (40)$$

Заметим, что множество S содержит полный набор атомов в элементарной ячейке кристалла (атомы размножены операторами пространственной группы кристалла G). Пусть также нам известен некоторый оператор h , относительно которого псевдоинвариантна структура S . Подействовав оператором h на множество S , получим преобразованную атомную структуру

$$S' = hS = \{h\mathbf{r}_i\} = \{\mathbf{r}'_i\}. \quad (41)$$

Очевидно, что если $h \in G$, то

$$S' = S. \quad (42)$$

Если оператор h описывает некоторое псевдосимметричное преобразование S ($h \notin G$ и $h \in H$), тогда равенство (47) будет приближенным, т.е. только часть элементов множеств S и S' будут равны. Возможны ситуации, при которых, наблюдается лишь приближенное равенство некоторых элементов $\mathbf{r}_i \approx \mathbf{r}'_j$.

Каждый атом \mathbf{r}_k структуры S будем характеризовать минимальным расстоянием до произвольного атома \mathbf{r}'_i преобразованной структуры S'

$$\Delta r_k = \min(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'_i|). \quad (43)$$

Величину Δr_k будем называть *атомным смещением*. Чем ближе значение Δr_k к нулю, тем точнее совмещаются центры масс атомов \vec{r}_k и \vec{r}'_i . Если Δr_k велико, то пики электронных плотностей атомов \mathbf{r}_k и \mathbf{r}'_i не будут пересекаться. Следовательно, такие атомы не будут давать вклад в величину степени инвариантности электронной плотности. Рационально рассматривать только малые атомные смещения, ограниченные некоторым пороговым значением Δr^{\max} :

$$\Delta r_k < \Delta r^{\max}. \quad (44)$$

Для этого удобно формировать таблицы, состоящие из атомов исходной структуры, атомов, преобразованных относительно оператора h , и значений атомного смещения. Рассмотрим в качестве примера таблицу атомных смещений, полученную для кристалла MoO_2 и оператора псевдосимметрии $h = \{\Gamma(0, 1/2, 0)\}$ (см. табл. 1). Степень инвариантности электронной плотности кристалла MoO_2 относительно оператора $h = \{\Gamma(0, 1/2, 0)\}$ составляет $\eta=0.976$.

Таблица 1

Атомные смещения, рассчитанные для кристалла MoO_2 относительно оператора $h = \{\Gamma(0, 1/2, 0)\}$

Группа симметрии $G=P2_1$. В обозначениях атомов после знака «_» указывается номер симметрично эквивалентной позиции: 0 – $\{-x, y+1/2, -z\}$, 1 – $\{x, y, z\}$

Исходный атом (\mathbf{r}_k)	Преобразованный атом ($\mathbf{r}'_i = h\mathbf{r}_i$)	Атомное смещение, Å (Δr_k)
Mo1_1	Mo1_0	0.0001(10)
Mo2_1	Mo2_0	0.0001(10)
Mo2_1	Mo2_0	0.0001(10)
Mo2_0	Mo2_1	0.0001(10)
O2_0	O2_0	1.3256(10)
O2_1	O2_1	1.3256(10)

Из табл. 1 видно, что с учетом погрешности атомы молибдена инвариантны относительно $h = \{\Gamma(0, 1/2, 0)\}$. Атомные смещения для атомов кислорода составляют 1.3256(10) Å, это означает, что кислород в данном случае не влияет на повышение симметрии кристалла, т.к. электронные плотности атомов кислорода исходной и преобразованной структуры практически не пересекаются. Следовательно, псевдосимметрия кристалла MoO_2 определяется псевдосимметричным расположением атомов молибдена.

Совместное использование степени инвариантности электронной плотности и анализа атомных смещений позволяет более полно описать псевдосимметрические особенности кристаллов.

6. ПРИМЕРЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В данном параграфе рассматриваются примеры исследования псевдосимметрических особенностей ряда неорганических кристаллов моноклинной и тетрагональной сингонии, информация о которых была получена из базы данных ICSD [25]. Все расчеты были выполнены с помощью программы **PseudoSymmetry Studio** [18] при максимальном $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1 \text{ \AA}^{-1}$.

Описание программы **PseudoSymmetry Studio** и рекомендации по ее использованию приведены в приложениях настоящего пособия.

В табл. 2 приведены результаты расчетов степени инвариантности электронной плотности для кристаллов моноклинной сингонии, в таблице представлены значения с $\eta > 0.5$.

В качестве примера анализа свойств псевдосимметрии атомной структуры рассмотрим кристалл F_7KYb_2 . Симметрия атомной структуры данного кристалла описывается пространственной группой $G = P121$. Расчеты показали, что атомная структура полностью инвариантна относительно $\{2_y | (0,0,0)\}$ – собственный оператор симметрии группы $P121$, и частично инвариантна относительно операторов $\{m_y | (0,0,0)\}$ и $\{\Gamma | (0,0,0)\}$. Операторы $\{m_y | (0,0,0)\}$ и $\{\Gamma | (0,0,0)\}$ являются генераторами для группы $H = P1\frac{2}{m}1$. Группа

$P121$ является нормальной подгруппой индекса 2 группы $P1\frac{2}{m}1$, а операторы $\{m_y | (0,0,0)\}$ и $\{\Gamma | (0,0,0)\}$ образуют смежный класс. Как было показано ранее, степени инвариантности электронной плотности относительно операторов одного смежного класса равны (см. табл. 2).

В качестве второго примера рассмотрим кристалл $Mo_5O_{16}U$, который описывается группой $G = P112$ с углом моноклинности γ (см. табл. 2). Псевдосимметрия в данном кристалле обусловлена частичной инвариантностью электронной плотности относительно операторов $\{m_z | (0,0,0)\}$ и $\{\Gamma | (0,0,0)\}$, которые являются генераторами пространственной группы $H = P11\frac{2}{m}$. Электронные плотности кристаллов F_7KYb_2 и $Mo_5O_{16}U$, с точностью до переобозначения координатных осей, псевдоинвариантны относительно одной и той же пространственной группы $H = P\frac{2}{m}$. Следовательно, псевдосимметрия данных кристаллов будет описываться одним значением степени инвариантности электронной плотности $\eta = 0.998(1)$ для F_7KYb_2 и $\eta = 0.583(1)$ для $Mo_5O_{16}U$.

Таблица 2

Результаты расчета степени инвариантности электронной плотности η для кристаллов моноклинной сингонии

Формула CSD-№	Группа симметрии G	Оператор h	η
F_7KYb_2 16350	P 1 2 1	$\{m_y (0,0,0)\}$	0.998(1)
		$\{2_y (0,0,0)\}$	1.000(1)
		$\{\Gamma (0,0,0)\}$	0.998(1)
$Mo_5O_{16}U$ 80162	P 1 1 2	$\{m_z (0,0,0)\}$	0.583(1)
		$\{2_z (0,0,0)\}$	1.000(1)
		$\{\Gamma (0,0,0)\}$	0.583(1)
LiO_8W_2Y 156989	P 1 2 1	$\{m_y (0.5,0.183(1),0.5)\}$	0.785(1)
		$\{2_y (0,0,0)\}$	1.000(1)
		$\{\Gamma (0.5,0.183(1),0.5)\}$	0.785(1)

Рассмотрим кристалл LiO_8W_2Y . Расчетом установлено, что его электронная плотность псевдоинвариантна относительно операторов $\{m_y|(0.5,0.183(1),0.5)\}$ и $\{\Gamma|(0.5,0.183(1),0.5)\}$. Оператор $\{m_y|(0.5,0.183(1),0.5)\}$ описывает скользящее отражение с вектором переноса $\frac{\mathbf{a} + \mathbf{c}}{2}$. Данный оператор является генератором циклической группы, соответствующей системе плоскостей скользящего отражения, перпендикулярных оси \mathbf{b} и проходящих через точки $y=0.092(1)+\frac{n}{2}$, где $n \in Z$ – целое число. Оператор $\{\Gamma|(0.5,0.183(1),0.5)\}$ является генератором циклической группы, соответствующей множеству центров инверсии с координатами $\left(\frac{1}{4} + \frac{m}{2}, 0.092(1) + \frac{n}{2}, \frac{1}{4} + \frac{p}{2}\right)$, где $m, n, p \in Z$. На рис. 1 изображен график пространственного расположения элементов симметрии и псевдосимметрии данного кристалла.

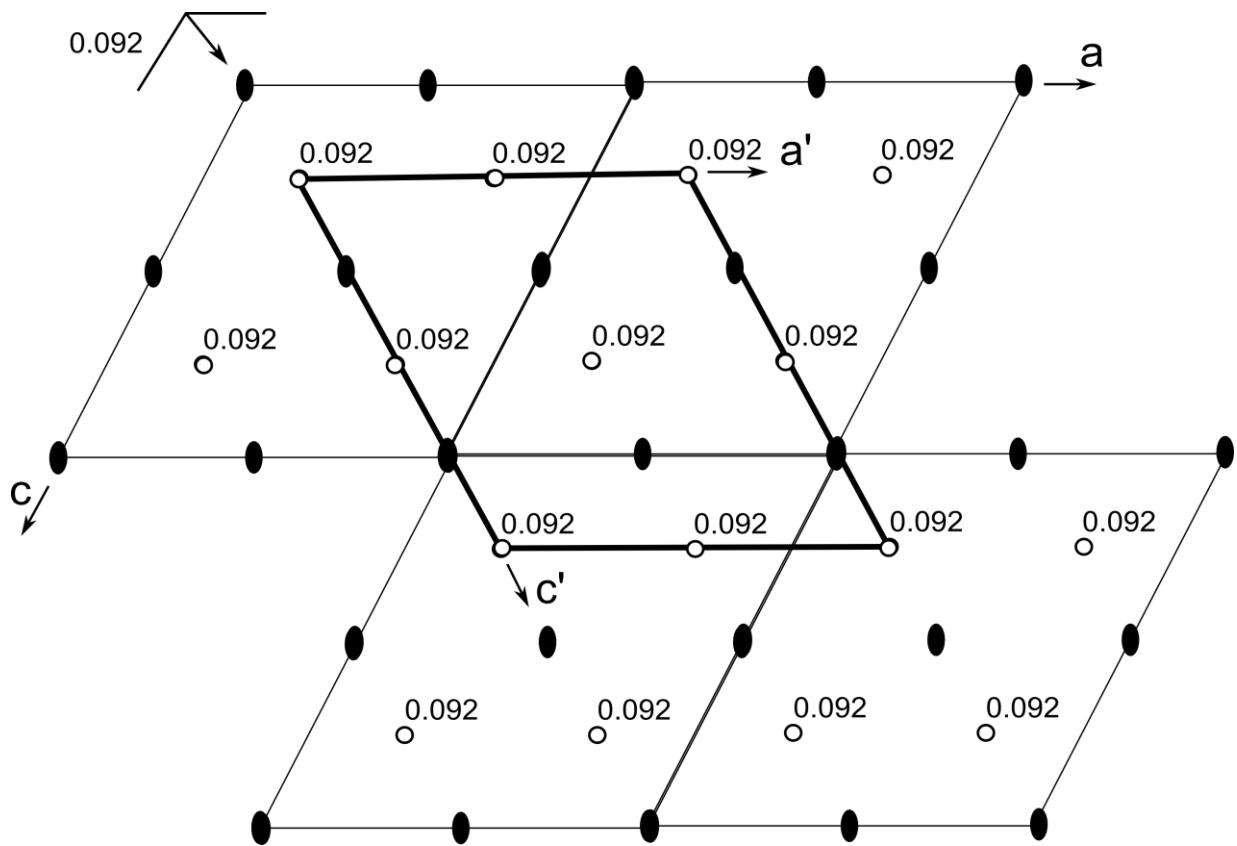


Рис. 1. К определению псевдосимметрии кристалла $\text{LiO}_8\text{W}_2\text{Y}$

Для определения группы H , относительно которой инвариантна большая часть электронной плотности кристалла $\text{LiO}_8\text{W}_2\text{Y}$, необходимо перейти к новому базису (\mathbf{a}' , \mathbf{b}' , \mathbf{c}') (см. рис. 1). Новое начало координат выбирается в одном из центров псевдоинверсии, например, в точке с координатами $\left(\frac{1}{4}, 0.092(1), \frac{1}{4}\right)$. Оси новой ячейки \mathbf{a}' и \mathbf{b}' совпадают с соответствующими осями \mathbf{a} и \mathbf{b} . Ось \mathbf{c}' выбирается вдоль направления трансляции псевдоплоскости $\mathbf{c}' = \mathbf{a} + \mathbf{c}$.

После перехода к новому базису группа H легко определяется как $P1\frac{2}{c}$ (№13). Группа $G=P1\frac{2}{m}$ является нормальной подгруппой индекса 2 для группы $H=P1\frac{2}{c}$, следовательно, атомная структура кристалла $\text{LiO}_8\text{W}_2\text{Y}$ может быть описана одним значением степени инвариантности электронной плотности $\eta=0.785(1)$.

Рассмотрим еще один пример. Кристалл NbTe_4 в целом описывается пространственной группой симметрии $P4$ (№75). В табл. 3 приведены результаты расчетов степени инвариантности электронной плотности

относительно различных операторов симметрии, разрешенных тетрагональной решеткой для кристалла NbTe₄.

Таблица 3

Результаты расчета степени инвариантности электронной плотности η для кристалла NbTe₄ (CSD-№ 60603)

Кристалл NbTe₄ описывается пространственной группой P4 (№ 75), в таблице приведены результаты расчета с $\eta > 0.5$

Оператор h	η	Оператор h	η
$\{m_x, m_y, m_{xy} (0,0,0.5)\}$	0.971(1)	$\{2_x, 2_y (0,0,0.163(1))\}$	0.742(1)
$\{2_x, 2_y, 2_{xy} (0.5,0.5,0.831(1))\}$	0.967(1)	$\{m_z (0,0,0.663(1))\}$	0.730(1)
$\{m_z (0.5,0.5,0.331(1))\}$	0.942(1)	$\{\Gamma (0,0,0.663(1))\}$	0.730(1)
$\{\Gamma (0.5,0.5,0.331(1))\}$	0.942(1)	$\{m_z (0.5,0.5,0.665(1))\}$	0.660(1)
$\{2_x, 2_y (0,0,0.498(1))\}$	0.883(1)	$\{2_z (0,0,0.666(1))\}$	0.599(1)
$\{m_z (0,0,0)\}$	0.875(1)	$\{2_z (0,0,0.334(1))\}$	0.599(1)
$\{\Gamma (0,0,0)\}$	0.875(1)	$\{m_x, m_y (0,0,0.165(1))\}$	0.594(1)
$\{1 (0.5,0.5,0.667(1))\}$	0.812(1)	$\{m_x, m_y (0,0,0.836)\}$	0.594(1)
$\{1 (0.5,0.5,0.333(1))\}$	0.812(1)	$\{2_x, 2_y (0.5,0.5,0.496(1))\}$	0.534(1)
$\{2_z (0.5,0.5,0.667(1))\}$	0.812(1)	$\{m_z (0.5,0.5,0)\}$	0.531(1)
$\{2_z (0.5,0.5,0.333(1))\}$	0.812(1)	$\{\Gamma (0.5,0.5,0)\}$	0.531(1)
$\{m_x, m_y (0.5,0.5,0.167(1))\}$	0.803(1)	$\{2_x, 2_y (0,0,0.830(1))\}$	0.517(1)
$\{m_x, m_y (0.5,0.5,0.833(1))\}$	0.803(1)	$\{m_z (0,0,0.331(1))\}$	0.507(1)
$\{2_x, 2_y (0.5,0.5,0.167(1))\}$	0.803(1)	$\{\Gamma (0,0,0.331(1))\}$	0.507(1)

Наиболее высокой степенью инвариантности электронной плотности характеризуются операторы, описывающие скользящее отражение с вектором переноса, направленным вдоль оси **c** ($\eta=0.971(1)$). Чуть ниже ($\eta=0.967(1)$) степень инвариантности электронной плотности относительно операторов, описывающих винтовые повороты второго порядка. Операторы $\{m_z | (0.5,0.5,0.331(1))\}$ и $\{\Gamma | (0.5,0.5,0.331(1))\}$ характеризуются равной степенью инвариантности электронной плотности (см. табл. 3).

Циклическая группа, порожденная оператором $\{\Gamma | (0.5,0.5,0.331(1))\}$, соответствует множеству центров инверсии с координатами $\left(\frac{1}{4} + \frac{m}{2}, \frac{1}{4} + \frac{n}{2}, 0.166(1) + \frac{p}{2}\right)$, где $m, n, p \in Z$. Оператор $\{m_z | (0.5,0.5,0.331(1))\}$

является генератором циклической группы, соответствующей серии плоскостей скольжения n -типа с $z = 0.166(1) + \frac{p}{2}$. Следовательно, центры псевдоинверсии лежат на псевдоплоскостях n -типа. Операторы винтовых поворотов $\{2_x|(0.5, 0.5, 0.831(1))\}$, $\{2_y|(0.5, 0.5, 0.831(1))\}$ и $\{2_{xy}|(0.5, 0.5, 0.831(1))\}$ образуют циклические группы, соответствующие винтовым осям второго порядка, лежащим на четверть трансляции по \mathbf{c} выше псевдоплоскости n -типа.

Используя операторы группы $G=P4$ и перечисленные операторы псевдосимметрии как генераторы, можно достроить график пространственной группы (см. рис. 2). Для получения надгруппы $H=P4/ncc$ в стандартной установке необходимо выбрать новое начало координат на инверсионной оси четвертого порядка на высоте центра инверсии, например, в точке с координатами $(0, \frac{1}{2}, 0.166(1))$.

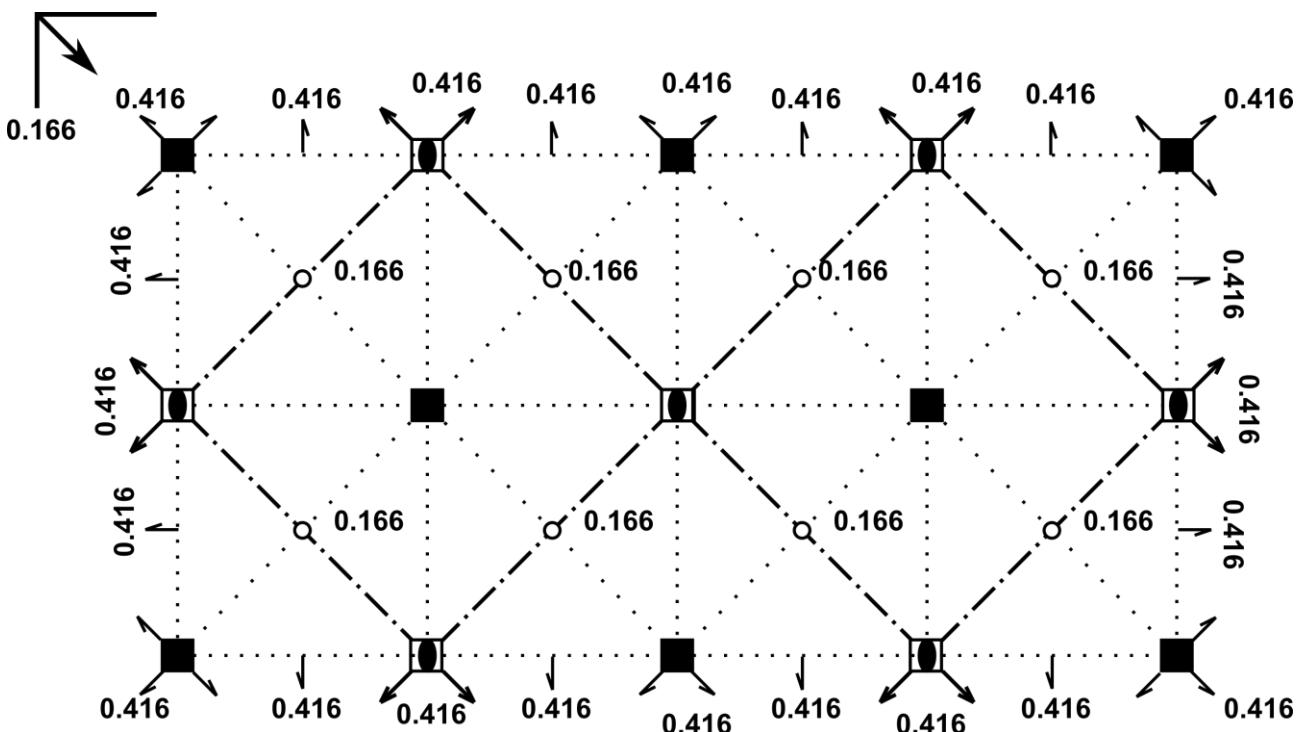


Рис. 2. К определению псевдосимметрии кристалла NbTe_4

Легко показать, что остальные операторы, показанные в табл. 3, не приводят к федоровскому повышению симметрии. Например, произведение оператора $\{m_z|(0.5, 0.5, 0.331(1))\}$ и $\{m_z|(0, 0, 0)\}$ равно оператору $\{1|(0.5, 0.5, 0.333(1))\}$, запрещенному тетрагональной решеткой.

Группа $H=P4/ncc$ раскладывается на левые смежные классы по подгруппе $G=P4$ следующим образом:

$$H = G \cup \{m_x|(0, 0, \frac{1}{2})\}G \cup \{2_x|(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}G \cup \{1|(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)\}G. \quad (45)$$

Федоровская псевдосимметрия кристалла NbTe₄ описывается тремя значениями степени инвариантности электронной плотности относительно операторов каждого из смежных классов

$$\eta = \begin{cases} \left\{ m_x \left| \left(0, 0, \frac{1}{2} \right) \right. \right\} & 0.971(1) \\ \left\{ 2_x \left| \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right. \right\} & 0.967(1). \\ \left\{ T \left| \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right) \right. \right\} & 0.942(1) \end{cases} \quad (46)$$

Действуя аналогичным образом можно описать федоровское повышение симметрии электронной плотности любого псевдосимметричного кристалла.

ОПИСАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА ПРОГРАММЫ PSEUDOSYMMETRY STUDIO

1.1. Общая информация

Авторская программа **PseudoSymmetry Studio** входит в пакет программ **PseudoSymmetry**. Данный пакет программ распространяется свободно и доступен на сайте [18] после прохождения регистрации. Ниже перечислены основные функциональные возможности программы **PseudoSymmetry Studio**:

1. Редактирование структурной информации.
2. Расчет степени инвариантности электронной плотности относительно заданного оператора преобразования.
3. Уточнение трансляционной компоненты для заданного оператора псевдосимметрии.
4. Поиск операторов псевдосимметрии по заданным матрицам обобщенных поворотов.
5. Расчет атомных смещений.
6. Работа с результатами расчетов.

Функциональные возможности программы постоянно расширяются, вычислительные алгоритмы оптимизируются. В настоящее время в программе реализованы алгоритмы расчета на многопроцессорных и многоядерных системах с использованием **OpenMP**, а также программа позволяет проводить расчеты на CUDA-совместимых устройствах [26, 27].

1.2. Системные требования

Для запуска программы необходима операционная система Windows (32/64, NT) XP/Vista/Windows 7 с установленной средой Microsoft .NET Framework 2.0. Программа использует библиотеки FFTW [28, 29] для реализации алгоритмов быстрого преобразования Фурье. Объем памяти, требуемый приложению для работы, зависит от размера обратного пространства, участвующего в расчетах; рекомендуется 1 Гб или более. Большинство алгоритмов программы реализовано с использованием параллельных вычислений OpenMP (Open Multi-Processing), поэтому работа программы наиболее эффективна на многопроцессорных и многоядерных системах. Программой также поддерживаются расчеты на графических процессорах (GPU) по технологии CUDA [27]. Для использования расчетного модуля **CUDA** необходимо оснастить компьютер CUDA-устройством с версией не ниже 2.0 (compute capability version) и установить последнюю версию драйвера. Использование технологии CUDA позволяет существенно ускорить процесс расчетов. Рекомендуемый объем память на CUDA-устройстве – 512 МБ и более.

1.3. Концепция интерфейса программы PseudoSymmetry Studio

На рис. П–1 изображено рабочее окно программы **PseudoSymmetry Studio**, состоящее из пяти функциональных областей: главное меню, панель инструментов, навигатор (слева), рабочая область, панель состояния.

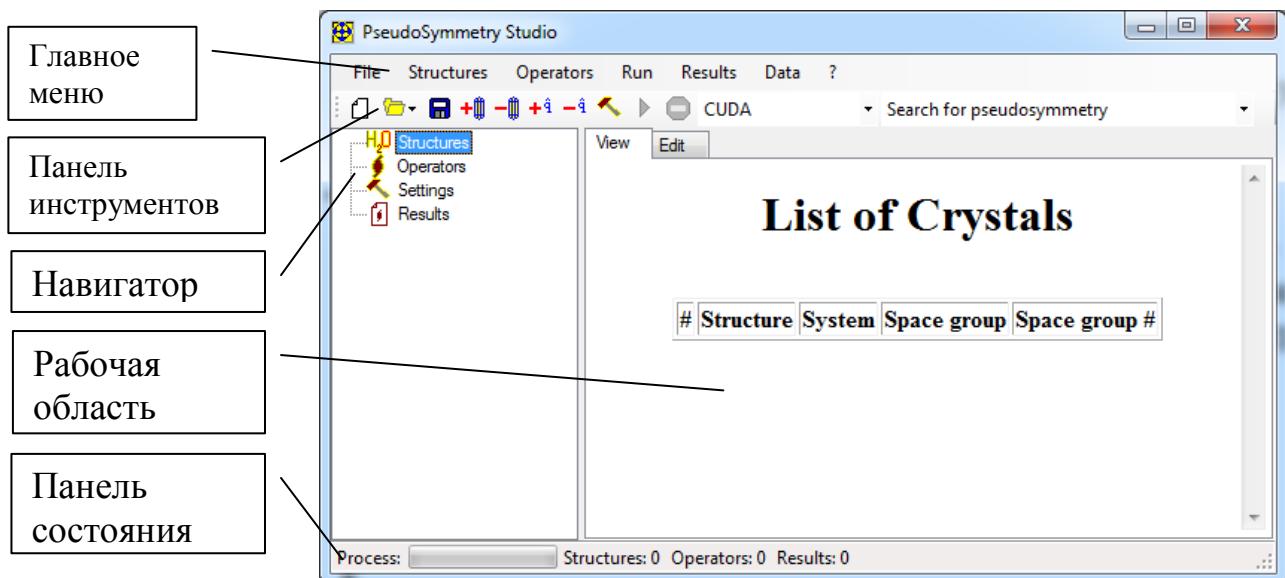


Рис. П–1. Рабочее окно программы **PseudoSymmetry Studio**

Рабочая область окна программы служит для отображения и редактирования данных. На вкладке **View** данные отображаются в формате HTML, а вкладка **Edit** позволяет их редактировать. Выбор данных осуществляется навигатором, который организован по древовидной схеме. Корнями дерева являются четыре раздела:

- 1) **Structures** – структурная информация о кристаллах;
- 2) **Operators** – операторы преобразования;
- 3) **Settings** – настройки;
- 4) **Results** – результаты расчетов.

Для выполнения каких либо действий над данными вначале необходимо выделить их в навигаторе, а затем воспользоваться опциями меню или панелью инструментов.

1.4. Главное меню программы

В табл. П–1 перечислены функциональные возможности главного меню программы **PseudoSymmetry Studio**.

Таблица П–1

Функциональные возможности главного меню программы **PseudoSymmetry Studio**

File	<i>Open project</i>	Открывает файл с ранее сохраненным проектом.
	<i>Save project</i>	Быстрое сохранение текущего проекта.
	<i>Save project as</i>	Сохраняет проект в выбранный файл.
	<i>Import structures</i>	Импортирует структурную информацию о кристалле. Возможен импорт данных из CIF-файлов и файлов ins/res, созданных в программном комплексе SHELX. Описание формата CIF-файлов приведено в Приложении 2.
	<i>Import list of operators</i>	Импорт списка операторов.
	<i>Export list of operators</i>	Экспорт списка операторов.
	<i>Close</i>	Закрытие приложения.
Structures	<i>Add new</i>	Добавить новую структуру.
	<i>Clone</i>	Клонировать выбранную структуру.
	<i>Delete</i>	Удалить выбранную структуру.
	<i>Clear</i>	Очистить список структур.
Operators	<i>Add new</i>	Добавить новый оператор. В подменю имеется список матриц некоторых обобщенных поворотов.
	<i>Clone</i>	Клонировать выбранный оператор.
	<i>Delete</i>	Удалить выбранный оператор.
	<i>Clear</i>	Очистить список операторов.
Run	<i>Run</i>	Запуск расчетов.
	<i>Stop</i>	Остановка расчетов.
Results	<i>Delete</i>	Удалить выделенный результат.
	<i>Clear</i>	Очистить список результатов.
Data	<i>Space groups</i>	Утилита для работы с пространственными группами симметрии.
?	<i>About</i>	О программе PseudoSymmetry Studio .

1.5. Панель инструментов

Панель инструментов программы **PseudoSymmetry Studio** содержит наиболее часто используемые функции и настройки:

-  – новый проект;
-  – загрузка данных;
-  – сохранить проект;
-  – добавить новую структуру;
-  – удалить выделенную структуру;
-  – добавить новый оператор;
-  – удалить выделенный оператор;
-  – настройки;
-  – запуск расчетов;
-  – остановка расчетов;
-  – выбор устройства для проведения расчетов (CPU – расчет производится на центральном процессоре, CUDA – расчеты производятся на CUDA-устройстве);
-  – выбор метода расчета. Список поддерживаемых методов расчета приведен в описании настроек программы **PseudoSymmetry Studio**.

1.6. Панель состояния

Панель состояния программы **PseudoSymmetry Studio** (рис. П-1) содержит информацию о текущем состоянии проекта: число атомных структур кристаллов, число операторов, количество полученных результатов и т.д.

1.7. Редактор атомных структур

Окно редактора атомных структур показано на рис. П–2. Редактор позволяет в ручном режиме вводить структурную информацию о кристалле, либо вносить изменения в атомную структуру, загруженную из файла. Ниже приведено функциональное назначение полей редактора:

Name – название структуры;

CSD – номер атомной структуры в базе данных (если имеется);

Space group No. – номер пространственной группы симметрии кристалла;

Space group – символ пространственной группы симметрии кристалла;

System – сингония;

a, b, c, α , β , γ – параметры элементарной ячейки. Линейные размеры задаются в ангстремах, угловые параметры задаются в градусах;

Equivalent positions – правильная система точек (ПСТ) пространственной группы симметрии кристалла. ПСТ задается в текстовом виде, в формате – «одна позиция на строке». При записи позиции ПСТ допускается использование десятичных и обыкновенных дробей: запись « $-x, -y, z + 0.5$ » эквивалентна « $-x, -y, z + 1/2$ ». ПСТ можно задавать при помощи генераторов, для этого в поле вводится несколько позиций, являющихся генераторами полной ПСТ. Затем в контекстном меню выбирается функция *Multiply*.

В центральной части окна редактора располагается таблица атомов, в которой отображаются все основные характеристики каждого атома структуры. В контекстном меню таблицы атомов перечислены функции редактирования. Суть большинства функций контекстного меню интуитивно понятна. Остановимся только на функции *Multiply Atoms*. Данная функция размножает атомы структуры операторами симметрии, перечисленными в поле *Equivalent positions*.

Редактирование параметров атомов в таблице атомов, а также задание параметров новых атомов выполняется компонентами в поле *Atom*. Кнопка *Apply* поля *Atom* изменяет параметры атома, выделенного в таблице атомов. Кнопка *Add* добавляет новый атом с заданными параметрами в таблицу атомов. Кнопка *Apply* внизу окна редактора служит для применения всех внесенных в атомную структуру изменений.

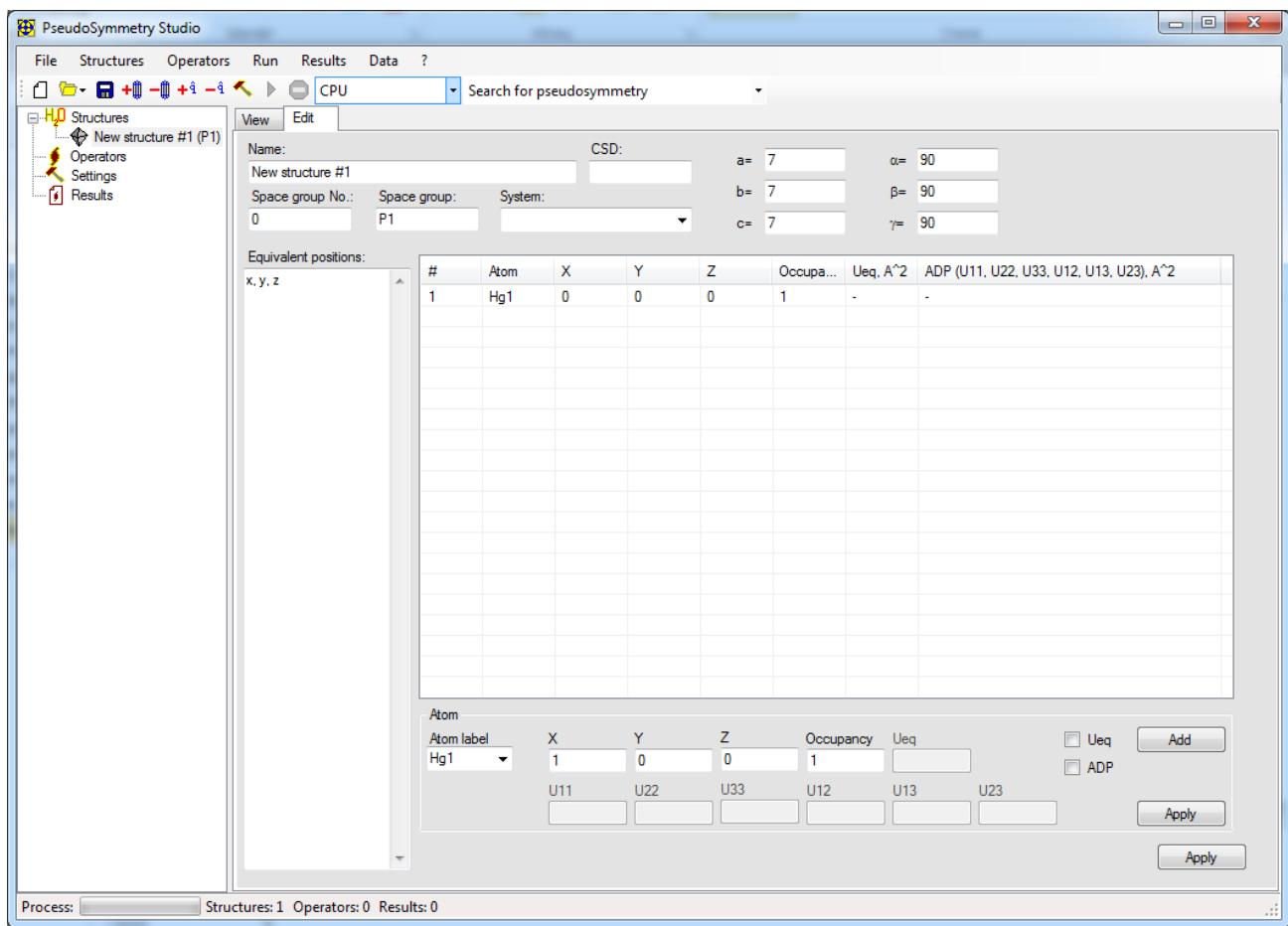


Рис. П–2. Редактор атомных структур

1.8. Редактор операторов

Окно редактора операторов состоит из нескольких функциональных частей. В верхней части окна располагаются компоненты, позволяющие задавать операторы различными способами. В нижней части окна располагается таблица операторов (рис. П-3). В программе **PseudoSymmetry Studio** реализованы следующие способы задания операторов:

Matrix form – оператор задается в виде компонент матрицы обобщенного поворота и вектора переноса (см. рис. П-3). В поле *Name* вводится имя оператора, заданное пользователем.

Symmetry – оператор задается в виде эквивалентной позиции ПСТ. Например, $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$.

Text – оператор задается в виде обычного текста. Например,

-1	0	0	0.00000
0	-1	0	0.00000
0	0	-1	0.00000

Range – данный способ применяется для автоматической генерации операторов с заданным диапазоном трансляции. Например, для генерации операторов трансляций вида $h_i = \{1|(a+i\Delta, 0, 0)\}$ необходимо добавить оператор трансляции в список операторов. Затем выделить его в редакторе операторов, задать a – минимальное значение трансляции, максимальное значение трансляции и Δ – шаг трансляции. Аналогично можно задавать вариацию других проекций вектора трансляций, а также использовать одновременную вариацию компонентов вектора трансляции, получая, таким образом, различные регулярные сетки трансляций.

Plane – данный способ по своей идее аналогичен предыдущему, с той лишь разницей, что в этом случае регулярная сетка трансляций строится на плоскости заданной двумя векторами **a** и **b**. Сетка трансляций в этом случае определяется как $\mathbf{t}_{ij} = \mathbf{O} + i\mathbf{a} + j\mathbf{b}$, где **O** – вектор переноса начала координат, i и j – индексы узла сетки на плоскости.

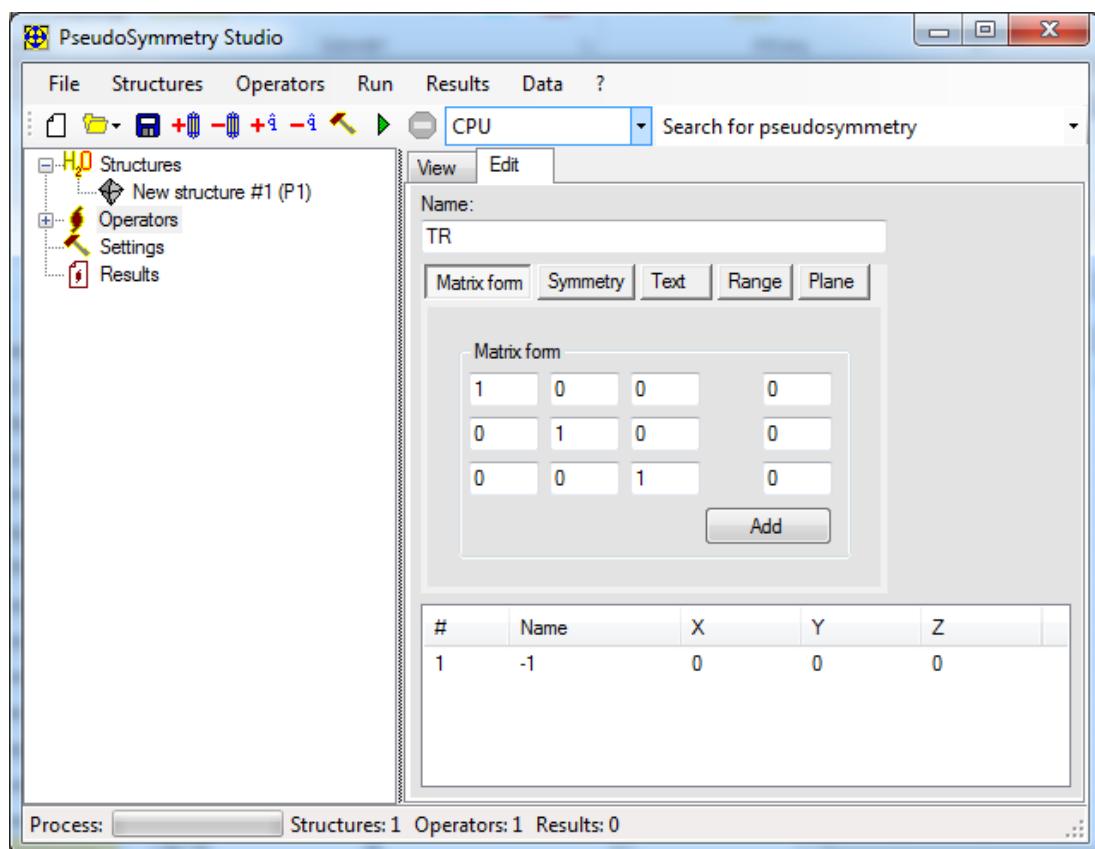


Рис. П–3. Редактор операторов

1.9. Редактор настроек программы

Редактор настроек программы **PseudoSymmetry Studio** содержит следующие опции.

Device – выбор устройства, на котором будет производиться расчет. CPU – расчет выполняется только на центральном процессоре; CUDA – расчет выполняется на CUDA-устройстве. Данная опция не активна, если программе не удалось обнаружить на компьютере пригодного для расчетов CUDA-устройства. В качестве CUDA-устройств могут быть использованы как специализированные модули, например, Tesla [30], так и обычные видеокарты с поддержкой CUDA и версией спецификации не ниже 2.0 (например, GeForce GTX 460). Если CUDA-устройств несколько, номер активного устройства задается в поле *Device number*. В поле справа выводиться краткая информация о расчетном устройстве.

Область обратного пространства, используемая в расчетах, задается при помощи компонента *Trim data type* и поля *Value*. Ограничение обратного пространства можно задавать в виде $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (13а) и разрешения (*Resolution*) (13б).

Режим *None* в данной версии программы не используется.

В программе **PseudoSymmetry Studio** реализовано два способа задания атомных факторов (*Scattering factors*). Линейная интерполяция по двум точкам табулированных атомных факторов (см. табл. 6.1.1.1 в [31]) и использование экспоненциальных аппроксимационных функций (см. табл. 6.1.1.4 в [31]). Существенного различия при использовании разных способов задания атомных факторов обнаружено не было.

Компонент *Calculation method* позволяет задать один из доступных методов расчета.

Search for pseudosymmetry – данный метод производит поиск операторов псевдосимметрии. Для его использования необходимо сформировать список операторов, состоящий из операторов обобщенных поворотов, разрешенных кристаллической решеткой кристалла. Если необходимо искать псевдотрансляции, то в список операторов необходимо добавить один оператор $\{1(0,0,0)\}$. Параметры поиска и уточнения трансляций операторов псевдосимметрии задаются следующими полями:

Threshold – пороговое значение η^{\min} в (24) используется для обрезки шума при анализе карты степени инвариантности электронной плотности.

Maximum number of peaks – максимальное число пиков на карте степени инвариантности электронной плотности, для которых будет выполняться процедура уточнения.

Refine precision – параметр δ в (39), задает точность уточнения трансляции оператора в ангстремах.

Maximum number of refinement cycles – максимальное число циклов уточнения трансляции (38).

Refine for pseudosymmetry – данный метод расчета производит уточнение трансляционных компонент заданных операторов. Параметры уточнения задаются аналогично предыдущему методу.

Calculate for pseudosymmetry – производит расчет степени инвариантности электронной плотности для заданных операторов.

Calculate for atomic displacement only – данный метод выполняет расчет атомных смещений для заданного набора операторов.

Для всех перечисленных методов, кроме последнего, можно включить расчет атомных смещений. Опция *Calculate atomic displacement*, максимальное атомное смещение задается параметром *Maximum interatomic distance* в ангстремах.

Управление тепловыми параметрами осуществляется при помощи следующих опций:

Calculate ADP – разрешает учет анизотропных тепловых параметров атомов.

Using Ueq only – разрешает использовать в расчетах только эквивалентные или изотропные тепловые параметры.

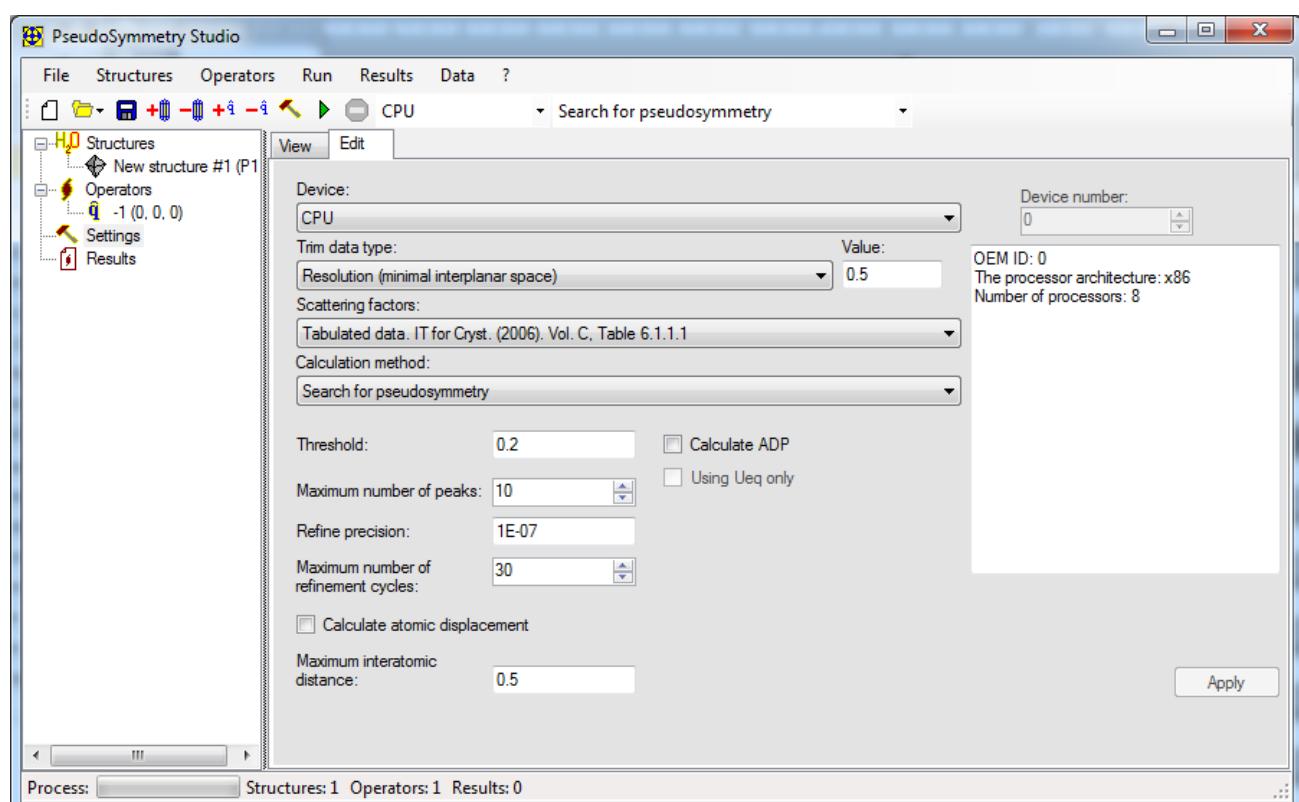


Рис. П-4. Редактор настроек

1.10. Редактор результатов расчетов

Типичная схема сохранения результатов приведена на рис. П–5. В корне дерева располагается запись, содержащая название метода расчета и время его проведения. В данном случае запись гласит, что расчеты были выполнены методом *Search for pseudosymmetry*. На следующем уровне располагаются атомные структуры, для которых производился расчет, в данном случае расчет был выполнен для одного кристалла F_7KYb_2 . Внутри записи, соответствующей атомной структуре, содержится запись *SEARCH*, содержащая результаты расчета степени инвариантности электронной плотности, и запись *DISP*, содержащая таблицы атомных смещений, построенные для каждого оператора из таблицы *SEARCH*.

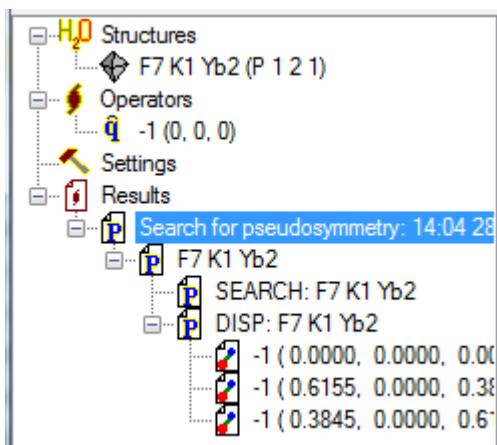


Рис. П–5. Навигатор, содержащий результаты поиска псевдосимметрии в кристалле F_7KYb_2

При просмотре результаты расчетов (вкладка *View*) отображаются в следующем порядке. Вначале выводится информация о параметрах расчета, помещенная в редактируемое поле *Description*. Приведем типичную информацию о параметрах проведенных расчетов.

DESCRIPTION:

PseudoSymmetry v. 1.1.0.1
(C) 2012 Nikolay V. Somo

DATE: 28.10.2013 7:52:57
STRUCTURE: 'F7 K1 Yb2'
CSD: 16350
Atomic scattering factors: International Tables for Crystallography (2006). Vol. C,
Table 6.1.1.1
CELL: 6.5280 4.2170 6.4350 90.0000 115.9400 90.0000
Space group: P 1 2 1 (No. 3)
Using ADP: no
Using Ueq only: no
The data trim type: mind

```

The trim value 0.5000
-11<=h<=11
-8<=k<=8
-11<=l<=11
Threshold: 0.2000
Maximum number of peaks: 10
Maximum number of refinement cycles: 30
Refinement precision: 1.000000e-007
Maximum distance: 0.5000

```

Операторы, для которых были получены высокие значения степени инвариантности электронной плотности выводятся в таблицу, аналогичную представленной на рис. П–6. Данные в таблице сортируются по операторам и по величине степени инвариантности электронной плотности.

#	Structure	Operator	Degree of invariance
1	F7 K1 Yb2	-1 -1 0 0 0 0 -1 0 0 0 0 -1 0	0.9976
2	F7 K1 Yb2	-1 -1 0 0 0.6155 0 -1 0 0 0 0 -1 0.38222	0.4818
3	F7 K1 Yb2	-1 -1 0 0 0.3845 0 -1 0 0 0 0 -1 0.61778	0.4818

Рис. П–6. Таблица с результатами поиска псевдосимметрии

Результаты расчета атомных смещений выводятся в конце отчета. Формат вывода данных аналогичен приведенному на рис. П–7. В заголовке таблицы выводится оператор преобразования. Каждая строка таблицы состоит из символов исходного и преобразованного атомов, величины атомного смещения и координат. Выводятся относительные координаты исходного атома и относительные координаты преобразованного атома.

				-1					
				-1 0 0 0					
				0 -1 0 1.8211E-05					
				0 0 -1 0					
#	Atom #1	Atom #2	Distance, Å	X ₁	Y ₁	Z ₁	X' ₁	Y' ₁	Z' ₁
1	K1_0	K1_0	0.00008	-0.50000	0.50000	0.00000	0.50000	-0.49998	0.00000
2	Yb1_1	Yb1_0	0.00008	0.19220	0.00000	0.30880	0.19220	0.00002	0.30880
3	Yb1_0	Yb1_1	0.00008	-0.19220	0.00000	-0.30880	-0.19220	0.00002	-0.30880
4	F1_1	F1_0	0.00008	-0.45700	0.00000	0.32900	-0.45700	0.00002	0.32900
5	F1_0	F1_1	0.00008	0.45700	0.00000	-0.32900	0.45700	0.00002	-0.32900
6	F2_1	F2_0	0.00008	0.16740	0.00000	-0.04540	0.16740	0.00002	-0.04540
7	F2_0	F2_1	0.00008	-0.16740	0.00000	0.04540	-0.16740	0.00002	0.04540
8	F3_1	F3_0	0.00008	0.21120	0.50000	0.29320	0.21120	-0.49998	0.29320
9	F3_0	F3_1	0.00008	-0.21120	0.50000	-0.29320	-0.21120	-0.49998	-0.29320

Рис. П–7. Таблица атомных смещений

Окно редактора результатов приведено на рис. П–8. В режиме редактирования появляется возможность удалять результаты, не имеющие ценности для исследования. В поля *Description* и *Note* пользователь по своему усмотрению может вносить описание эксперимента и комментарии.

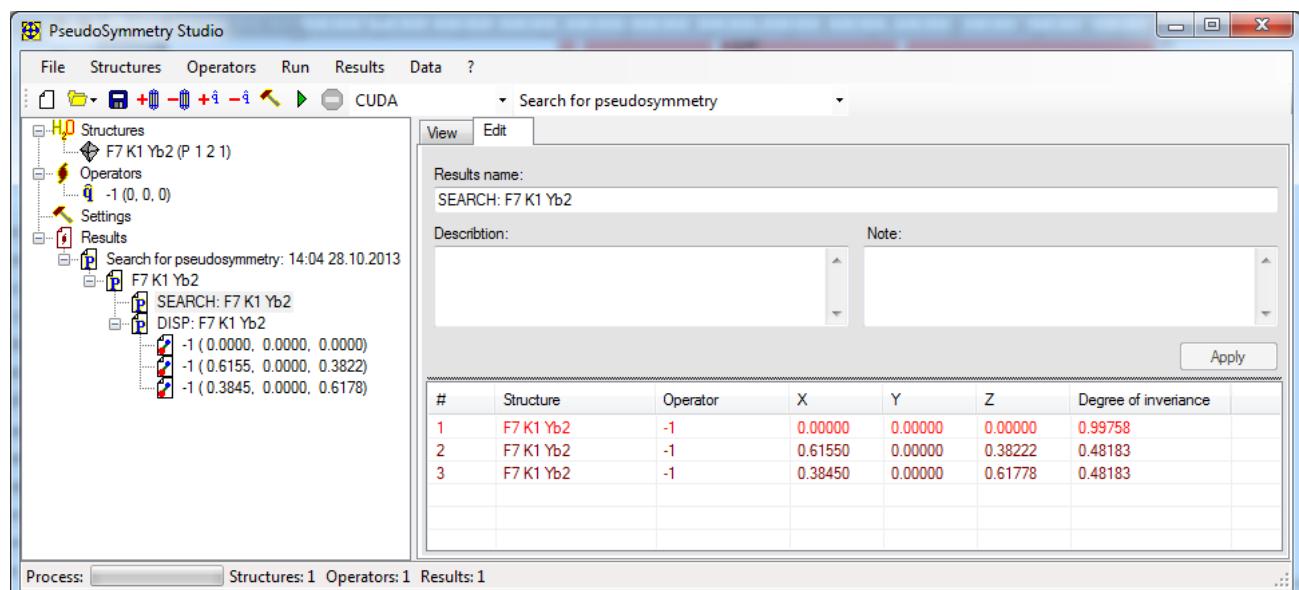


Рис. П–8. Редактор результатов

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ОПИСАНИЕ ФОРМАТА CIF-ФАЙЛОВ

2.1. Общие сведения о формате CIF-фалов

Для хранения структурной информации о кристаллах часто применяют особый формат файлов – CIF (Crystallographic Information File). Формат CIF-файлов является международным стандартом, принятым Международным союзом кристаллографов [32]. Большинство наиболее популярных баз данных структурных данных, таких как CCDC и ICSD [33, 25], позволяют экспортировать данные о кристаллах в CIF-формате. Программа **PseudoSymmetry Studio** позволяет импортировать структурную информацию из CIF-файлов, созданных в различных программах. Простой формат CIF-файлов позволяет создавать или редактировать их в обычных текстовых редакторах. Ниже приведен фрагмент типичного CIF-файла, сгенерированного программой WinGX [34] на основе результатов расшифровки в **Shelx** [35] рентгеноструктурного эксперимента.

```
#-----#
#          CHEMICAL INFORMATION          #
#-----#
_chemical_name_systematic
;
?
;
_symmetry_cell_setting          orthorhombic
_symmetry_space_group_name_H-M   'P 21 21 21'
loop_
    _symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x+1/2, -y, z+1/2'
'-x, y+1/2, -z+1/2'
'x+1/2, -y+1/2, -z'

_cell_length_a                  9.26110(10)
_cell_length_b                  9.61490(10)
_cell_length_c                  10.57620(10)
_cell_angle_alpha                90
_cell_angle_beta                 90
_cell_angle_gamma                90
_cell_volume                     941.753(17)
```

```

_cell_formula_units_Z           4
_cell_measurement_temperature 293(2)
_cell_measurement_reflns_used 16669
_cell_measurement_theta_min    4.221
_cell_measurement_theta_max    35.091

#-----#
#          CRYSTAL INFORMATION
#-----#

_exptl_crystal_density_diffrn 1.866
_exptl_crystal_density_method  'not measured'
_exptl_crystal_F_000           550.6
_exptl_special_details
;
?
;

#-----#
#          ABSORPTION CORRECTION
#-----#


_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.821
_exptl_absorpt_correction_type multi-scan
_exptl_absorpt_process_details
;
CrysAlisPro, Agilent Technologies,
Version 1.171.36.28 (release 01-02-2013 CrysAlis171 .NET)
(compiled Feb 1 2013,16:14:44)
Empirical absorption correction using spherical harmonics,
implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
;
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.94166
_exptl_absorpt_correction_T_max 1
...

```

Кратко перечислим основные особенности данного формата данных. CIF-файлы являются простыми текстовыми файлами (ANSI). Содержимое файла может быть разбито на разделы. Каждый раздел начинается с тега *data_имя_раздела*. Имя раздела не может содержать более 75 символов и должно состоять из букв английского алфавита и (или) арабских цифр. Использование в идентификаторах имен разделов и тегов символа «пробел» запрещено.

Существует строгое ограничение длины строки в CIF-файле, она не должна превышать 80 символов. Строки, начинающиеся с символа «#», считаются комментарием.

Данные в CIF-файле в зависимости от их вида могут иметь различный формат записи. Например, если в CIF-файле необходимо сохранить значение числового параметра, то запись будет иметь формат:

_тег значение параметра

Например, значение параметра элементарной ячейки кристалла *a* в CIF-файле сохраняется следующим образом:

_cell_length_a 9.26110(10)

Аналогичным образом можно сохранять не только числовые параметры, но и текстовые, если они состоят из одного слова, не содержащего знак пробела.

Сохранение текстовой информации, помещаемой в одной строке с длиной не более 78 символов, осуществляется при помощи следующей синтаксической конструкции:

```
_тег 'значение параметра'
```

Данный формат, например, используется для указания экспериментального метода определения плотности исследуемого кристалла:

```
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
```

Если возникает необходимость сохранения большого текста, то его записывают в следующем формате:

```
_тег  
;  
    значение параметра  
;
```

Например, так указываются детали учета поглощения в рентгеноструктурном анализе:

```
_exptl_absorpt_process_details  
;  
    CrysAlisPro, Agilent Technologies,  
    Version 1.171.36.28 (release 01-02-2013 CrysAlis171 .NET)  
    (compiled Feb 1 2013,16:14:44)  
    Empirical absorption correction using spherical harmonics,  
    implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.  
;
```

Особая синтаксическая конструкция используется для сохранения данных в виде таблиц:

```
loop_  
    _тег_1  
    _тег_2  
    ...  
    _тег_n  
    P11 P12 ...P1n  
    P21 P22 ...P2n  
    ...  
    Pm1 Pm2 ...Pmn
```

_тег_1	_тег_2	...	_тег_n
P ₁₁	P ₁₂	...	P _{1n}
P ₂₁	P ₂₂	...	P _{2n}
...
P _{m1}	P _{m2}	...	P _{mn}

Сохранение таблицы начинается с тега **loop_**, который обозначает начало таблицы. За тегом **loop_** следуют теги заголовка таблицы (**_тег_1**, **_тег_2**, ...), по одному тегу на строку. Далее последовательно перечисляются данные таблицы. Признаком конца данных таблицы является строка-комментарий или тег.

Конец раздела обозначают, как правило, необязательной записью «#End».

2.2. Специальные символы

Синтаксис CIF-файлов позволяет использовать особые синтаксические конструкции, позволяющие корректно представлять структурную информацию в электронном и печатном виде. Например, для корректного отображения химических формул в тексте необходимо использовать верхние и нижние строчные индексы. В стандарт CIF-файлов включен широкий набор специальных графических символов и средств форматирования текста. Примеры применяемых в CIF-файле обозначений для специальных символов приведены в табл. П-2.

Таблица П-2
Примеры обозначений специальных символов, используемые в
CIF-файлах

Символ	Отображение	Символ	Отображение	Символ	Отображение
x^2^x	x^2	\b	β	---	Одинарная хим. Связь
$x_{\sim}^2_{\sim}$	x_2	\D	Δ	\sim	\sim
\a	α	\%	Градусы ($^{\circ}$)	+-	\pm

Полный список специальных символов приведен в [32, гл. 2, п. 2.2.7].

2.3. Информация о кристалле

В данном разделе приводится краткая информация о тегах, которые содержат общую информацию о кристалле: химическую формулу, номер в базе данных, номенклатурное название химического соединения и т.д.

_chemical_name_common – общепринятое (сокращенное) название химического соединения. Например, тартрат калия-натрия тетрагидрат ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) коротко называют сегнетовой солью или солью рошель. Следовательно, в CIF-файле можно указать любое из перечисленных названий данного вещества: '*Seignette salt*' или '*Rochelle salt*'.

_chemical_name_mineral – название минерала. Данный тег применяется только для описания атомных структур природных или искусственных минералов.

_chemical_name_structure_type – название структурного типа к которому относится данный кристалл.

_chemical_name_systematic – номенклатурное название химического соединения. Например, название химического соединения по классификации International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [36].

_chemical_formula_analytical – в данном теге приводится информация о аналитической химической формуле кристалла, например, ' $\text{Fe}_{2.45}(2) \text{Ni}_{1.60}(3) \text{S}4$ '.

_chemical_formula_iupac – химическая формула, записанная по стандарту IUPAC [36]. Например '[$\text{Co Re} (\text{C12 H22 P})_2 (\text{C O})_6$].0.5C H3 O H'.

_chemical_formula_moiety – данный тег позволяет указать список химических формул веществ, входящих в структуру кристалла. Например, это необходимо при описании молекулярных кристаллов, содержащих сольватные молекулы. Химические формулы в списке указываются через запятую: ' $\text{C12 H16 N2 O6}, 5(\text{H2 O1})$ '.

_chemical_formula_structural – структурная химическая формула кристалла. Пример: '($\text{Pt} (\text{N H3})_2 (\text{C5 H7 N3 O})_2 (\text{Cl O4})_2$)'.

_chemical_formula_sum – суммарная химическая формула кристалла. Суммарная химическая формула кристалла представляет собой список атомов формульной единицы кристалла с указанием числа их числа. Атомы в формуле записываются в алфавитном порядке, например: ' $\text{C4 H12 Ca}_{0.95} \text{O}_{10} \text{Sn}_{0.06}$ '.

_database_code_CSD – код атомной структуры в Кембриджском банке структурных данных (CCDC [33]).

_database_code_ICSD – код атомной структуры в Банке структурных данных неорганических кристаллов (ICSD [25]).

При импорте атомной структуры кристалла программой **PseudoSymmetry Studio** параметр имени атомной структуры определяется исходя из следующего списка приоритетов:

- 1) _chemical_formula_sum
- 2) _chemical_formula_structural
- 3) _chemical_name_systematic
- 4) _database_code_ICSD
- 5) _database_code_CSD

Ниже приведен пример фрагмента CIF-файла, импортированного из ICSD [25]:

```
...
_database_code_ICSD          16350
_audit_creation_date         1980/12/31
_audit_update_record          2000/07/15
_chemical_name_systematic
;
Potassium Dytterbium Fluoride - Beta
;
_chemical_formula_structural   'K Yb2 F7'
_chemical_formula_sum          'F7 K1 Yb2'
...
...
```

2.4. Параметры элементарной ячейки кристалла

В данном разделе описаны наиболее важные теги, содержащие информацию о параметрах элементарной ячейки кристалла:

_cell_angle_alpha – угловой параметр элементарной ячейки α в градусах;
_cell_angle_beta – угловой параметр элементарной ячейки β в градусах;
_cell_angle_gamma – угловой параметр элементарной ячейки γ в градусах;
_cell_formula_units_Z – число формульных единиц Z ;
_cell_length_a – линейный параметр элементарной ячейки a в ангстремах;
_cell_length_b – линейный параметр элементарной ячейки b в ангстремах;
_cell_length_c – линейный параметр элементарной ячейки c в ангстремах;
_cell_measurement_pressure – внешнее давление в кПа, при котором проводилось определение параметров ячейки кристалла;

_cell_measurement_temperature – температура, при которой проводилось определение параметров элементарной ячейки, указывается в кельвинах;

_cell_volume – объем элементарной ячейки кристалла в кубических ангстремах.

Программа **PseudoSymmetry Studio** импортирует из CIF-файла только значения угловых и линейных параметров элементарной ячейки кристалла. Ниже приведен пример записи параметров элементарной ячейки кристалла в CIF-файле:

```
...
_cell_length_a          9.26110(10)
_cell_length_b          9.61490(10)
_cell_length_c          10.57620(10)
_cell_angle_alpha        90
_cell_angle_beta         90
_cell_angle_gamma        90
...
```

2.5. Симметрия кристалла

Используя различные источники структурной информации о кристаллах можно столкнуться с нестандартными обозначениями групп симметрии, произволом в выборе начала координат и т.д. Для того, чтобы избежать подобных ошибок программа **PseudoSymmetry Studio** импортирует таблицу симметрично эквивалентных позиций. Символ и номер пространственной группы используются только в качестве справочной информации для пользователя:

_symmetry_cell_setting – задает сингонию кристалла. Возможны следующие варианты: *triclinic, monoclinic, orthorhombic, tetragonal, trigonal, hexagonal, cubic*;

_symmetry_Int_Tables_number – номер пространственной группы симметрии кристалла [1, 37];

_symmetry_space_group_name_Hall – символ пространственной группы симметрии кристалла по классификации Хола [37];

_symmetry_space_group_name_H-M – символ пространственной группы симметрии кристалла по Герману-Могену [1, 37].

Симметрично эквивалентные позиции для пространственной группы задаются в виде таблицы, которая может содержать два типа тегов в заголовке:

_symmetry_equiv_pos_as_xyz – символ симметрично эквивалентной позиции. Пример: ‘*-x, -y, z+1/2*’;

_symmetry_equiv_pos_site_id – порядковый номер симметрично эквивалентной позиции.

Ниже приведен пример фрагмента CIF-файла, описывающий кристалл с симметрией P121:

```
...
_symmetry_space_group_name_H-M      'P 1 2 1'
_symmetry_Int_Tables_number         3
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  1    '-x, y, -z'
  2    'x, y, z'
...
```

2.6. Таблица атомов

Формат CIF-файлов позволяет сохранять подробную информацию об атомах кристаллической структуры: координаты атомов, тепловые параметры, заселенности позиций и т.д. Покажем, какими параметрами может характеризоваться каждый отдельный атом кристаллической структуры:

_atom_site_adp_type – данный тег позволяет указать тип тепловых параметров атома:

Uani	Для данного атома определены анизотропные тепловые параметры. В CIF-файле отдельно от таблицы атомов приводиться таблица компонент тензора U_{ij} тепловых параметров атома. Тензор U_{ij} симметричный, поэтому приводиться только 6 компонент: $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$.
Uiso	Данный атом уточнялся только в изотропном приближении.
Uovl	Для всех атомов данной кристаллической структуры был использован один общий тепловой параметр.
Bani, Bis0	Устаревшая форма определения тепловых параметров атомов $\beta_{ij} = 2\pi^2 \mathbf{a}_i^* \mathbf{b}_j^* U_{ij}$, где $ \mathbf{a}_i^* , \mathbf{b}_i^* \in \{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*\}$ – базисные векторы обратной решетки. Формат записи и физический смысл параметров аналогичен Uani и Uiso.
Umpre	Тепловые параметры атома уточнялись в мультипольном приближение U_{ij} .

_atom_site_aniso_B_ij и **_atom_site_aniso_U_ij** – данные теги описывают соответствующие компоненты тензоров β_{ij} и U_{ij} . Например, тег **_atom_site_aniso_U_22** описывает компонент U_{22} тензора тепловых параметров атома.

_atom_site_aniso_label – описывает метку атома в таблице тепловых параметров атомов.

_atom_site_aniso_type_symbol – химический символ атома.

_atom_site_attached_hydrogens – число атомов водорода, «присоединенное» к атому в данной кристаллографической позиции. Данный параметр применяется, если положения атомов водорода не были найдены в ходе эксперимента.

_atom_site_B_equiv_geom_mean и **_atom_site_U_equiv_geom_mean** – среднегеометрический эквивалентный параметр $B_{eq} = \sqrt[3]{B_1 B_2 B_3}$ и

$U_{eq} = \sqrt[3]{U_1 U_2 U_3}$ соответственно, U_1 , U_2 и U_3 – значения соответствующих элементов главной диагонали тензора, приведенного к главным осям.

_atom_site_B_iso_or_equiv и **_atom_site_U_iso_or_equiv** – эквивалентный или изотропный тепловой параметр атома.

_atom_site_calc_flag – данный тег содержит информацию о том каким методом были получены координаты данного атома:

- d** Координаты атома были определены дифракционными методами, например, методами рентгеноструктурного анализа.
- calc** Координаты атома были рассчитаны из молекулярной геометрии. Зачастую этим методом пользуются для определения положений атомов водорода в органических молекулах.
- dum** Координаты атомов были получены из модели, например, из структуры изоструктурного химического соединения.

_atom_site_description – данный тег применяется, если кристаллографическая позиция требует особого описания. Например, разупорядоченные кристаллографические позиции могут сопровождаться следующим описанием: disordered Mo/Nb.

_atom_site_fract_x, **_atom_site_fract_y** и **_atom_site_fract_z** – относительные координаты атома, определяются в долях элементарной ячейки кристалла; $\left(x = \frac{X}{a}, y = \frac{Y}{b}, z = \frac{Z}{c} \right)$, где X, Y, Z – абсолютные координаты атома, a, b, c – линейные параметры элементарной ячейки кристалла.

_atom_site_label – метка атома.

_atom_site_occupancy – заселенность кристаллографической позиции. Заселенность кристаллографической позиции может меняться от нуля до единицы и соответствует вероятности заселения кристаллографической позиции данным сортом атома.

_atom_site_refinement_flags – данный тег содержит информацию о методе уточнения параметров атома в процессе рентгеноструктурного анализа данного кристалла:

- Параметры атомов, на которые были наложены ограничения, не уточнялись.
- S** Координаты атомов соответствующих частным позициям не уточнялись. Например, если атом заселяет кристаллографическую позицию $(0, y, \frac{1}{2})$, то уточняется только координата y .

- G** Данний атом входит в состав так называемой «жесткой» группы атомов (*rigid group*). «Жесткой» группой атомов называют фрагмент атомной структуры кристалла, который в процессе уточнения не меняет свои геометрические параметры (валентные углы, длины химических связей и т.д.). Для «жесткой» группы атомов допустимы лишь смещения и повороты всех атомов группы как единого целого.
- R** Данний атом является «наездником» на уточняемом атоме (*riding model*). Как правило, таким образом, уточняются атомы водорода в органических молекулах. Начальные координаты атома-наездника определяются из геометрии органической молекулы. В процессе уточнения координаты атома водорода меняются синхронно с координатами химически связанного с ним неводородного атома.
- D** На валентные углы или длины химической связи данного атома были наложены ограничения.
- T, U, TU** На тепловые параметры данного атома были наложены ограничения [32].

_atom_site_refinement_flags_adp – данный тег содержит способ уточнения тепловых параметров атома:

- . Тепловые параметры атома уточнялись без ввода ограничений.
- T** Тепловые параметры атомов ограничивались только в специальных позициях. Например, на некоторые компоненты тензора тепловых поправок накладывались ограничения, обусловленные собственной симметрией кристаллографической позиции атома.
- U** Были введены прямые ограничения некоторых тепловых параметров U_{iso} или U_{ij} .
- TU** Использовались одновременно оба метода.

_atom_site_refinement_flags_occupancy – метод уточнения заселённости кристаллографической позиции:

- . Заселенность кристаллографической позиции уточнялась свободно.
- P** Заселенность кристаллографической позиции уточнялась с ограничениями.

_atom_site_refinement_flags_posn – метод уточнения координат атомов:

- . Координаты атомов уточнялись без ограничений.
- D** Вводились ограничения на валентные углы и межатомные расстояния.
- G** Вводились ограничения обусловленные наличием «жесткой» группы атомов.

- R** Атом является «наездником».
- S** Ограничения обусловленные тем, что атом заселяет специальную позицию.

В качестве значения данного параметра возможно использование комбинаций: «DG», «DR», «DS», «GR», «GS», «RS», «DGR», «DGS», «DRS», «GRS», «DGRS».

_atom_site_restraints – данный тег содержит описание, введенных для параметров атома, ограничений.

_atom_site_symmetry_multiplicity – кратность кристаллографической позиции.

_atom_site_type_symbol – обозначение типа атома или иона, например, *Er3+*.

_atom_site_Wyckoff_symbol – символ обозначения кристаллографической позиции Уайкова [31].

Ниже приведен пример фрагмента CIF-файла, содержащего таблицу атомов и таблицу значений анизотропных тепловых параметров.

```

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_U_iso_or_equiv
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_calc_flag
  _atom_site_refinement_flags
  _atom_site_disorder_assembly
  _atom_site_disorder_group
C1 C 0.95712(15) 1.23795(15) 0.89367(14) 0.0159(2) Uani 1 1 d . . .
C2 C 0.79708(14) 1.22182(14) 0.85879(13) 0.0139(2) Uani 1 1 d . . .
O1 O 0.6950(2) 0.56427(17) 0.6692(3) 0.0530(6) Uani 1 1 d D . .
O2 O 0.55833(12) 1.03199(12) 0.67414(15) 0.0248(2) Uani 1 1 d . . .
Ca1 Ca2+ 0.68494(3) 0.81761(3) 0.67862(3) 0.01631(7) Uani 0.945(2) 1 d P . .
Sn1 Sn2+ 0.68494(3) 0.81761(3) 0.67862(3) 0.01631(7) Uani 0.0547(17) 1 d P . .
H1 H 0.808(4) 1.220(3) 0.675(3) 0.051(3) Uiso 1 1 d . . .
H2 H 0.762(4) 1.307(4) 0.849(3) 0.051(3) Uiso 1 1 d . . .
H3 H 0.642(2) 1.171(4) 0.972(3) 0.051(3) Uiso 1 1 d D . .

loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_23
  _atom_site_aniso_U_13
  _atom_site_aniso_U_12
C1 0.0140(5) 0.0166(5) 0.0173(6) -0.0007(4) 0.0002(4) -0.0033(4)
C2 0.0117(5) 0.0160(5) 0.0140(5) -0.0009(4) 0.0004(4) -0.0001(4)
O1 0.0353(8) 0.0293(7) 0.0944(16) 0.0118(9) 0.0259(11) 0.0046(6)
O2 0.0166(4) 0.0201(5) 0.0377(6) -0.0032(5) -0.0054(5) -0.0006(4)
Ca1 0.01485(10) 0.01744(10) 0.01662(10) -0.00110(10) -0.00229(9) 0.00080(9)
Sn1 0.01485(10) 0.01744(10) 0.01662(10) -0.00110(10) -0.00229(9) 0.00080(9)

```

2.7. Геометрические и характеристики атомной структуры кристалла

CIF-файлы могут содержать различные геометрические характеристики атомной структуры кристалла, необходимые для ее кристаллохимического описания. Программой **PseudoSymmetry Studio** эти данные не используются, однако эта информация может быть полезной для анализа структурных особенностей исследуемого кристалла.

_geom_angle – валентный угол; значения приводятся в градусах.

_geom_angle_atom_site_label_1,

_geom_angle_atom_site_label_2,

_geom_angle_atom_site_label_3 – данные теги перечисляют метки атомов образующих валентный угол A1-A2-A3, где атом A2 – вершина угла.

_geom_angle_site_symmetry_1,

_geom_angle_site_symmetry_2,

_geom_angle_site_symmetry_3 – описывает симметрично эквивалентные позиции, для которых производились измерения геометрических параметров атомов. Формат поля следующий ***n_klm***, где *n* – номер симметрично эквивалентной позиции для заданного атома; *k*, *l* и *m* – целые числа, определяющие трансляции вдоль соответствующих направлений *x*, *y* и *z*.

Координаты атома определяются как $\mathbf{r}' = \mathbf{qr} + \begin{pmatrix} k \\ l \\ m \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 5 \\ 5 \\ 5 \end{pmatrix}$, где \mathbf{r}' – координаты

симметрично эквивалентной позиции, \mathbf{r} – координаты атома приведенные в таблице атомов CIF-файла, \mathbf{q} – оператор симметрии, соответствующий симметрично эквивалентной позиции под номером *n*. Например, если значение параметра составляет 2_555, то это следует понимать следующим образом: координаты атома преобразованы оператором №2, компоненты вектора трансляция равны нулю. Если значение параметра равно 3_465, то координаты атома преобразованы оператором №3, а вектор трансляции равен $\vec{t} = -\vec{a} + \vec{b}$. Если данный параметр равен ":" – в расчетах использовались координаты атома, приведенные в CIF-файле.

_geom_angle_publ_flag – данный параметр указывает было ли упоминание данного валентного угла в тексте публикации.

Ниже приведен пример фрагмента CIF-файла, содержащего таблицу валентных углов.

```
loop_
  _geom_angle_atom_site_label_1
  _geom_angle_atom_site_label_2
  _geom_angle_atom_site_label_3
  _geom_angle
  _geom_angle_site_symmetry_1
  _geom_angle_site_symmetry_3
  _geom_angle_publ_flag
O2 C4 C3 117.94(12) . . ?
C4 O2 Ca1 125.85(9) . . ?
C3 O4 Ca1 120.23(8) . . ?
C4 O5 Sn1 134.33(11) . 3_656 ?
C4 O5 Ca1 134.33(11) . 3_656 ?
Sn1 O5 Ca1 0.000(6) 3_656 3_656 ?
C2 O6 Sn1 115.98(8) . 2_675 ?
C2 O6 Ca1 115.98(8) . 2_675 ?
Sn1 O6 Ca1 0.000(17) 2_675 2_675 ?
```

Аналогичным образом организуются таблицы межатомных расстояний.

_geom_bond_atom_site_label_1, _geom_bond_atom_site_label_2 – данные теги позволяют задать метки атомов, для которых было определено межатомное расстояние.

_geom_bond_distance – межатомное расстояние в ангстремах.

_geom_bond_site_symmetry_1,

_geom_bond_site_symmetry_2 – описание симметрично эквивалентных позиций первого и второго атома соответственно. Формат данного параметра эквивалентен **_geom_angle_site_symmetry_**.

_geom_bond_valence – валентность.

Ниже приведен фрагмент CIF-файла, содержащего таблицу межатомных расстояний.

```
loop_
  _geom_bond_atom_site_label_1
  _geom_bond_atom_site_label_2
  _geom_bond_distance
  _geom_bond_site_symmetry_2
  _geom_bond_publ_flag
C1 O8 1.2519(18) . ?
C1 O7 1.2648(19) . ?
C1 C2 1.535(2) . ?
C2 O6 1.4351(17) . ?
O5 Sn1 2.4193(13) 3_656 ?
O5 Ca1 2.4193(13) 3_656 ?
O6 Sn1 2.5255(12) 2_675 ?
O6 Ca1 2.5255(12) 2_675 ?
```

Параметры торсионных углов задаются при помощи следующих тегов.

_geom_torsion – значение торсионного угла в градусах.

_geom_torsion_atom_site_label_1,

_geom_torsion_atom_site_label_2,

_geom_torsion_atom_site_label_3,

_geom_torsion_atom_site_label_4 – метки атомов, образующих торсионный угол A1-A2-A3-A4. Атомы A1-A2-A3 образуют первую плоскость, атомы A2-A3-A4 образуют вторую плоскость, атомы A2-A3 лежат одновременно в первой и второй плоскости (см. рис. 11).

_geom_torsion_site_symmetry_1,

_geom_torsion_site_symmetry_2,

_geom_torsion_site_symmetry_3,

_geom_torsion_site_symmetry_4 – описание симметрично эквивалентных позиций атомов. Формат данного параметра эквивалентен **_geom_angle_site_symmetry_**.

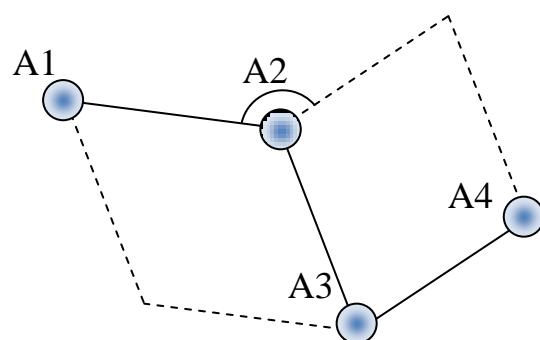


Рис. П–9. Обозначение торсионных углов

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПРОГРАММЫ PSEUDOSYMMETRY STUDIO

В данном параграфе описан примерный алгоритм действий, выполняемых исследователем при изучении псевдосимметрических особенностей кристалла. В зависимости от конкретной цели исследователя порядок работы с программой **PseudoSymmetry Studio** может быть изменен.

На первом этапе исследования проводится анализ группы симметрии исследуемого кристалла. Необходимо определить точечную группу симметрии кристалла G^p и записать ее групповое множество. Определить групповые множества всех возможных надгрупп H_i^p группы G^p . Выполнить разложение на левые смежные классы точечных надгрупп H_i^p по группе G^p аналогично (2):

$$\left\{ \begin{array}{l} H_1^p = G^p \cup h_1^1 GG^p \cup \dots \cup h_n^1 G^p \\ \dots \\ H_k^p = G \cup h_1^k G^p \cup \dots \cup h_m^k G^p \end{array} \right. . \quad (I)$$

При помощи программы **PseudoSymmetry Studio** выполнить поиск операторов, относительно которых инвариантна значительная часть электронной плотности кристалла. Для этого на основе (I) создается список операторов вида

$$\{h_1^1 \cup \dots \cup h_n^1 \cup \dots \cup h_1^k \cup \dots \cup h_m^k\}, \quad (II)$$

где h_m^k – оператор с порядковым номером m , принадлежащий точечной группе H_k^p и не принадлежащий точечной группе симметрии кристалла G^p .

Поскольку расчеты могут занимать существенное время, список операторов необходимо формировать с минимально необходимым числом операторов. Например, если (II) содержит три оператора 2_x , 2_y и 2_z (ромбический кристалл), то имеет смысл один из операторов поворота второго порядка удалить из списка. Для расчетов удобно использовать метод *Search for pseudosymmetry* со следующими начальными настройками, показанными в табл. П-3.

Таблица П-3

Рекомендуемые настройки и значения параметров для программы
PseudoSymmetry Studio

Параметр	Значение
Device	<i>CUDA</i> (если поддерживается), иначе <i>CPU</i>
Trim data type	<i>Resolution</i>
Value	0.5
Scattering factors	<i>Analytical approximation</i>
Calculation method	<i>Search for pseudosymmetry</i>
Threshold:	0.2
Maximum number of peaks	10
Refine precision:	10^{-7}
Maximum number of refinement cycles	30
Calculate atomic displacement	<i>True</i>
Maximum interatomic distance	1.0
Calculate ADP	<i>False</i>
Using Ueq only	<i>False</i>

После расчетов проводится анализ полученных результатов, определяется группа симметрии, относительно которой псевдоинвариантна электронная плотность кристалла. Для этого удобно построить график элементов симметрии и псевдосимметрии (см. п. «Примеры исследования псевдосимметричных кристаллов»). Для контроля результатов можно разложить, полученную группу симметрии на левые смежные классы по группе симметрии кристалла и проверить справедливость (16). Результаты расчетов удобно представлять в виде таблицы или списка, в которых для каждого левого смежного класса указана рассчитанная степень инвариантности электронной плотности кристалла.

На основе таблицы атомных смещений можно определить множество атомов, вносящих основной вклад в псевдосимметрию функции электронной плотности кристалла. Иногда для детального анализа определяется степень инвариантности электронной плотности для высокосимметричной и низкосимметричной части атомной структуры относительно найденных ранее операторов псевдосимметрии. Для этого строятся две модельные атомные структуры. Первая состоит из атомов, вносящих основной вклад в псевдосимметрию функции электронной плотности, найденных из таблицы атомных смещений. Вторая будет содержать все остальные атомы структуры. Далее удобно воспользоваться методом *Calculate for pseudosymmetry* для расчета степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно заданных операторов. При необходимости можно уточнить положения элементов псевдосимметрии для модельных структур при помощи метода *Search for pseudosymmetry* или *Refine for pseudosymmetry*.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

Общие понятия о симметрии и псевдосимметрии

1. Приведите примеры симметрии в искусстве.
2. Приведите примеры симметрии в различных науках.
3. Приведите примеры применения симметрии при решении физических задач.
4. Сформулируйте определения кристалла, кристаллической решетки, симметрии, элемента симметрии, оператора симметрии, псевдосимметрии.

Исследования атомной структуры кристаллов

5. Структурная амплитуда. Способы расчета. Свойства.
6. Электронная плотность кристалла. Экспериментальные и теоретические методы исследования. Свойства.
7. Экспериментальные методы определения симметрии кристаллов.
8. Проблемы определения пространственной симметрии кристаллов методами рентгеноструктурного анализа.
9. Формы повышения симметрии кристалла.

Теория групп

10. Сформулируйте определения абстрактной группы и группы симметрии кристалла.
11. Сформулируйте определение группы, подгруппы, индекс подгруппы.
12. Сформулируйте определение левого и правого смежного класса.
13. Нормальные подгруппы. Примеры нормальных подгрупп.
14. Аффинные и евклидовы нормализаторы точечных и пространственных групп симметрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чупрунов Е. В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Кристаллография: Учебник для вузов. – М.: Изд. Физико-математической литературы. 2000. 496 с.
2. Чупрунов Е.В. Федоровская псевдосимметрия кристаллов. Обзор // Кристаллография. 2007. Т. 52. №1. С. 5–16.
3. Шубников А.В., Копчик В.А. Симметрия в науке и искусстве. Москва. Из-во: Наука. 1972. С. 340.
4. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. – М.: Изд-во Мос. Ун-та., 1986, 232 с.
5. Сомов Н.В., Расчетные методы исследования федоровской псевдосимметрии кристаллов. Дис. ... канд. ф.-м. н.: 01.04.07. защищена 23.03.2011. утв. 08.07.2011; ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 2011. 171 с.
6. Иванов В.А, Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В. Псевдосимметрия и некоторые особенности пироэлектрических свойств кристаллов // Кристаллография. 2000. Т. 45. №5. С. 911–914.
7. 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.
8. Kroumova E., Aroyo M. I. and Perez-Mato J. M. Prediction of new displacive ferroelectrics through systematic pseudosymmetry search. Results for materials with Pba_2 and $Pmc2_1$ symmetry // Acta Crystallographica Section B58, 2002. p. 921–933.
9. 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, p. 177–185.
10. 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, p. 551–553.
11. Richard E., Marsh and Anthony L. Spek. Use of software to search for higher symmetry: space group $C2$ // Acta Cryst. (2001). B57, p. 800–805.
12. 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 $P212121$ // Phys. Review B Vol. 54, Num. 18 1996. p. 12744–12752.
13. 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.
14. Черная Т.С., Марычев М.О., Иванов В.А., и др. Структурная обусловленность квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ // Кристаллография, 2007. Т. 52. №6. с. 1092–1095.
15. Иванов В.А., Бурдов В.А., Марычев М.О., и др. О влиянии структурных и симметрийных 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.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. 3-е изд., испр. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976. 584 с.
17. Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. О количественных оценках симметричности кристаллических структур // Кристаллография. 1988. 33. №3. С.759.
18. Сомов Н.В. [электронный ресурс]. URL <http://www.phys.unn.ru/ps/> (дата обращения 6.06.2014).
19. Гелашвили Д.Б., Чупрунов Е.В., Марычев М.О., и др. Приложение теории групп к описанию псевдосимметрии биологических объектов // Журнал общей биологии. 2010. Т. 71. №6. С. 497–513.
20. Чалкова Н.В., Марычев М.О. Методы оценки степени симметрии некоторых биологических объектов // Сб. научных трудов “Структура и свойства твердых тел”. 2004. Вып. 8. Н. Новгород: Изд-во ННГУ. с. 20–28.
21. The crystallographic site at the Condensed Matter Physics Dept. of the University of the Basque Country [электронный ресурс] <http://www.cryst.ehu.es/> (дата обращения 6.06.2014).
22. Хамермеш М. Теория групп и её приложение к физическим проблемам. – М.: Мир, 1966. С. 588.
23. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. М. Высш. школа, 1989. С. 192.
24. Trueblood K.N. et al. Atomic displacement parameter nomenclature // Acta Cryst. (1996). A52, P. 770–781. [электронный ресурс]. URL <http://ww1.iucr.org/comm/cnom/adp/finrepone/finrepone.html> (дата обращения 6.06.2014).
25. Неорганический банк структурных данных ICSD [Официальный сайт]. URL: <https://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html> (дата обращения 6.06.2014)
26. Спецификация OpenMP [Официальный сайт]. URL: <http://openmp.org/wp/> (дата обращения 6.06.2014).
27. Информационный портал NVIDIA CUDA [Официальный сайт]. URL: http://www.nvidia.com/object/cuda_home_new.html (дата обращения 6.06.2014).
28. Frigo M., Johnson S.G. FFTW [Официальный сайт]. URL: <http://www.fftw.org> (дата обращения 6.06.2014)
29. Frigo M. Johnson S. G. The Design and Implementation of FFTW3 // Proceedings of the IEEE 93 (2), (2005) pp. 216–231.
30. Информационный портал NVIDIA TESLA [Официальный сайт]. URL: <http://www.nvidia.ru/object/tesla-high-performance-computing-ru.html> (дата обращения 6.06.2014).

31. International Tables for Crystallography (2006). Volume C. International Union of Crystallography. [Официальный сайт]. URL: <http://it.iucr.org/C> (дата обращения 6.06.2014).
32. International Tables for Crystallography Vol. G [Официальный сайт]. URL: <http://it.iucr.org/Ga> (дата обращения 6.06.2014).
33. Кембриджский банк структурных данных [Официальный сайт]. URL: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> (дата обращения 6.06.2014).
34. Farrugia L.J. WinGX Program System [Официальный сайт]. URL: <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/wingx/> (дата обращения 6.06.2014).
35. Sheldrick G. The SHELX homepage. [Официальный сайт]. URL: <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/> (дата обращения 6.06.2014).
36. International Union of Pure and Applied Chemistry [Официальный сайт]. URL: <http://www.iupac.org/> (дата обращения 6.06.2014).
37. International Tables for Crystallography Vol. A [Официальный сайт]. URL: <http://it.iucr.org/A/> (дата обращения 6.06.2014).

Николай Викторович **Сомов**
ПСЕВДОСИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ
Учебное пособие
Под редакцией проф. Е.В. Чупрунова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать 22.09.2014. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 3,9. Уч.-изд. л. 3,9.
Заказ № 551. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37

