Подрешетки в кристаллах на основе вайков-множеств

А. С. Поплавной

Кемеровский государственный университет, физический факультет, кафедра теоретической физики. Россия, 650043, Кемерово, ул. Красная, д. 6.
E-mail: popl@kemsu.ru

Статья поступила 16.12.2014, подписана в печать 23.01.2015.

Установлены пространственные группы, в которых существуют структурные подрешетки на основе вайков-множеств. Для кристаллов тетрагональной сингонии представлена детальная информация о сочетании сортов Делоне решеток и подрешеток, проанализирован массив из 19 843 кристаллов из базы данных для неорганических кристаллических структур, приведены некоторые примеры. Полученные результаты полезны при анализе структур сложных кристаллических соединений на предмет установления дополнительной скрытой симметрии и предсказания особенностей физических и физико-химических свойств, обусловленных этой скрытой симметрией.

Ключевые слова: подрешетки, вайков-позиции, псевдосимметрия, сорта Делоне.
УДК: 548.1.02:548.713. PACS: 61.50.Ah, 61.43.Bn.

Введение

Симметрия кристаллических соединений сложной структуры и химического состава определяется не только их пространственной фёдоровской группой, но также и внутренней, скрытой симметрией, которая может описываться на языке псевдосимметрии [1, 2] или подрешеток [3]. Речь идет о повышенной симметрии каких-либо фрагментов сложной структуры. Вопрос о физических причинах возникновения псевдосимметрии остается открытым. Из общих соображений появление псевдосимметрических особенностей можно связать, с одной стороны, с усложнением кристаллической структуры при росте числа атомов и с увеличением объема элементарной ячейки, с другой — с понижением устойчивости структуры при увеличении числа параметров элементарной ячейки. При этом происходит дополнительное упорядочивание части структуры.

Достаточно распространенной является псевдосимметрия в сложных кристаллических соединениях, составленных из подрешеток различного типа Браве, при условии, что среди них окажутся подрешетки, обладающие более высокой, чем кристаллическая, симметрией [2, 3]. Соотношение между фёдоровской симметрией сложного кристаллического соединения и симметрией подрешеток, из которых составлена реальная структура, может быть различным, подрешетки могут

а) относится к тому же самому типу Браве, что и исследуемое соединение;

б) иметь более высокую точечную симметрию;

в) иметь более высокую трансляционную симметрию;

г) иметь более высокие как точечную, так и трансляционную симметрии;

д) иметь более низкую точечную симметрию, но одинаковую или более высокую трансляционную симметрию, чем исследуемое соединение.

В последнем случае соединение должно быть составлено из нескольких одинаковых подрешеток, относящихся к неизоморфным подгруппам группы симметрии кристалла, набор элементов симметрии которых вместе с элементами симметрии, переводящими подрешетки друг в друга, должен обеспечивать полную симметрию исследуемого соединения. Во всех обозначенных случаях (а–д) спектры элементарных возбуждений будут иметь специфические особенности [4, 5], кроме того, ожидаемые направления фазовых переходов также связаны с внутренней симметрией сложного кристаллического соединения [6].

Возможные реализации некоторых типов псевдосимметрии кристаллических соединений фактически заложены в структуре фёдоровских пространственных групп. Это прежде всего реализуемые на основе фёдоровской группы максимальные неизоморфные подгруппы и минимальные неизоморфные супергруппы [7]. Очень важную роль играют вайков-позиции и решеточные комплексы, отвечающие фёдоровской группе [7]. В представленной работе сформулирован метод нахождения подрешеток в сложных кристаллических соединениях на основе вайков-множеств, определены пространственные группы, в которых могут реализоваться такие подрешетки и возможные сочетания сортов Делоне решетка–подрешетка. Подробная информация представлена для некоторых пространственных групп тетрагональной сингонии.

1. Нахождение подрешеток в кристаллах на основе вайков-множеств

Вайков-точками пространства элементарной ячейки называются точки, которые остаются неподвижными (с точностью до целых трансляций) при применении некоторых операций из пространственной группы симметрии кристаллической решетки. Вайков-точки, связанные преобразованиями симметрии из пространственной группы, образуют вайков-множества. В таблицах [7] перечислены все вайков-множества для каждой из 230 пространственных групп. Всего существует четыре типа вайков-множеств:

а) несвязанное ограниченное множество точек («точечные» вайков-множества);

б) множество прямых;

в) множество плоскостей;

г) общий тип — симметрия точки определяется единичной операцией.

Вайков-множества, представленные векторами $\{\boldsymbol{W}_i\}$, образуют некоторые базисы в элементарной ячейке. При определенных условиях эти базисы могут образовывать одну или несколько решеток Браве, тип которых или совпадает, или отличается от типа основной решетки кристалла.

Понятие «вайков-множеств» лежит также в основе определения решеточных комплексов [7]. Решеточные комплексы представляют существенный интерес, так как в состоянии описывать схожие кристаллические структуры встречающиеся в кристаллах разной симметрии. Некоторые решеточные комплексы представляют собой простые решетки Браве, тип которых совпадает или отличается от типа кристаллической решетки, определяемой пространственной группой. Такие комплексы подходят под определение структурных подрешеток.

Для компьютерного поиска структурных подрешеток удобным оказывается анализ «точечных» вайков-множеств, представленных векторами $\{\boldsymbol{W}_i\}$ в элементарной ячейке кристалла [8]. К множеству этих векторов могут добавляться векторы репера элементарной ячейки кристалла и среди этого множества разыскивается новый приведенный репер, обеспечивающий самосовмещение всего исходного множества точек, но при этом отличающийся от репера элементарной ячейки. Это означает, что новый репер будет описывать новую решетку Браве или структурную подрешетку. Среди таких подрешеток нужно найти наиболее «плотную», т. е. такую, которая не содержит в себе других структурных подрешеток. В рамках избранной пространственной группы изложенным путем можно определить все подрешетки, образованные «точечными» вайков-множествами. Существуют также структурные подрешетки на основе вайков-множеств (б–г), однако их поиск более сложен и требует отдельного исследования.

Репер решетки пространственной группы связан с реперами подрешеток матрицами трансляционной совместимости [3]. Заметим, что сингония и тип репера подрешетки могут как совпадать, так и отличаться от сингонии и типа репера пространственной группы.

Изложенный подход применен к анализу «точечных» вайков-множеств для всех 230 пространственных групп. При этом использовался сертифицированный программный комплекс SubFinder [9]. Важной составляющей этого комплекса является использование классификации решеток по 24 сортам Делоне [10] вместо 14 типов Браве. Пространственные группы, в которых могут быть сформированы подрешетки разных типов, представлены в табл. 1, где приведены их номера в соответствии с [7] и обозначения в системе Шенфлиса. Детальная информация о типах конкретных подрешеток, которые реализуются в приведенных пространственных группах, оказывается достаточно объемной и готовится к опубликованию в форме депонирования. Некоторые конкретные результаты приведены ниже на примере пространственных групп тетрагональной сингонии.

Таблица 1

Пространственные группы, содержащие подрешетки на основе вайков-множеств

Сингония (номера групп)	Пространственные группы с подрешетками, номера групп, символы Шенфлиса
Триклинная (№ 1, 2)	2, C_i^1
Моноклинная (№ 3–15)	10–15, C_{2h}^α $(\alpha = 1–6)$
Орторомбическая (№ 16–74)	16, 21–23, D_2^α $(\alpha = 1, 6–8)$ 47–74, D_{2h}^α $(\alpha = 1–28)$
Тетрагональная (№ 75–142)	81–82, S_4^α $(\alpha = 1, 2)$ 83–88, C_{4h}^α $(\alpha = 1–6)$ 89–90, 93–94, 97–98, D_4^α $(\alpha = 1, 2, 5, 6, 9, 10)$ 111–122, D_{2d}^α $(\alpha = 1–12)$ 123–142, D_{4h}^α $(\alpha = 1–20)$
Тригональная (№ 143–167)	147–148, C_{3i}^α $(\alpha = 1, 2)$ 149, 150, 155, D_3^α $(\alpha = 1, 2, 7)$ 162–167, D_{3d}^α $(\alpha$ = 1-6)
Гексагональная (№ 168–194)	174, C_{3h}^1 175–176, C_{6h}^α $(\alpha = 1, 2)$ 177, D_{6h}^1 180–182, D_6^α $(\alpha = 4–6)$ 187–190, D_{3h}^α $(\alpha = 1–4)$ 191–194, D_{6h}^α $(\alpha = 1–4)$
Кубическая (№ 195–230)	195–197, T^α $(\alpha = 1–3)$ 200–206, T_h^α $(\alpha = 1–7)$ 207–214, O^α $(\alpha = 1–8)$ 215–220, T_d^α $(\alpha = 1–6)$ 221–230, O_h^α $(\alpha = 1–10)$

2. Подрешетки в пространственных группах тетрагональной сингонии

Результаты, представленные в табл. 1, получены путем анализа трансляционной совместимости реперов решетки рассматриваемой сингонии с реперами подрешеток этой же сингонии и более высоких, допускаемых графом подчинения сортов Делоне по принципу повышения симметрии [11]. Вместе с тем при поиске подрешеток в конкретных кристаллах необходимо учитывать следующие обстоятельства. Многие кристаллы низших сингоний имеют реперы элементарных ячеек, относящиеся к высшим сингониям. Понижение симметрии элементарной ячейки происходит за счет расположения структурных единиц в низкосимметричных позициях. Для примера приведем кристаллы FeS_2 и NiS_2, в одной из своих фаз кристаллизующихся в пространственной группе C^1, полностью теряющей точечную симметрию, но сохраняющей симметрию простой кубической решетки Браве [12]. При этом данную структуру можно рассматривать как слабо искаженную структуру пирита, так как отклонение положений атомов аниона в триклинной фазе от фазы пирита составляет не более 0.7 % постоянной решетки, а атомов катиона — не более 0.4 %. Это можно рассматривать также как пример псевдосимметрии, обусловленной слабыми искажениями высокосимметричной структуры.

Исходя из изложенного, для пространственных групп тетрагональной сингонии выполнена также проверка на трансляционную совместимость решеток и подрешеток пар сортов Делоне из множества $\{K_1, K_3, K_5, Q_1, Q_2, Q_5\}$, где K_1, K_3, K_5 — соответственно cI-, cF-, cP-кубические решетки Браве, Q_1, Q_2 — два сорта объемно-центрированной тетрагональной решетки tI и Q_5 — простая тетрагональная решетка Браве tP. В табл. 2 приведены пространственные группы тетрагональной сингонии, в которых реализуются подрешетки сортов тетрагональной и кубической сингоний. Представлены проанализированные вайков-множества, рассмотрены случаи, когда реперы кристаллов тетрагональной сингонии относятся к более высокой — кубической.

Таблица 2

Подрешетки на основе вайков-множеств в пространственных группах тетрагональной сингонии

Пространственная группа	Вайков множества	Сорт решетки / сорта подрешеток
83, C_{4h}^1	e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
84, C_{4h}^2	a, b, e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	c, d	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
85, C_{4h}^3	a, b	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	d, e	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
86, C_{4h}^4	a, b	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
	c, d	K_5/K_3; Q_5/K_1, Q_1, Q_2
87, C_{4h}^5	c, d	K_1/Q_5; K_3/K_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
	f	K_1/K_5; K_3/Q_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
89, D_4^1	e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
90, D_4^2	a, b	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
94, D_4^6	a, b	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
97, D_4^9	c, d	K_1/Q_5; K_3/K_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
111, D_{2d}^1	e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
112, D_{2d}^2	a, c, e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	b, d	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
113, D_{2d}^3	a, b	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
114, D_{2d}^4	a, b	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
116, D_{2d}^6	a, b, c, d	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
117, D_{2d}^7	a, b, c, d	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
118, D_{2d}^8	a, b, c, d	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
120, D_{2d}^{10}	a, b, c, d	K_1/Q_5; K_3/K_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
121, D_{2d}^{11}	c, d	K_1/Q_5; K_3/K_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
123, D_{4h}^1	e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
124, D_{4h}^2	a, b, c, d	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
125, D_{4h}^3	a, b, c, d	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	e, f	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
126, D_{4h}^4	a, b	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
	c, d	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5

Окончание табл. 2

Пространственная группа	Вайков множества	Сорт решетки / сорта подрешеток
127, D_{4h}^5	$a,\ b,\ c,\ d$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
128, D_{4h}^6	$a,\ b$	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
	$c,\ d$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
129, D_{4h}^7	$a,\ b$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	$d,\ e$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
130, D_{4h}^8	$a,\ b$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
131, D_{4h}^9	$a,\ b,\ e,\ f$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	$c,\ d$	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
132, D_{4h}^{10}	$a,\ b,\ c,\ d$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	$e,\ f$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
133, D_{4h}^{11}	$a,\ b,\ c,\ d$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
134, D_{4h}^{12}	$a,\ b$	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
	$c,\ d$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	$e,\ f$	K_5/K_3; Q_5/K_1, Q_1, Q_2
135, D_{4h}^{13}	$a,\ b,\ c,\ d$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
136, D_{4h}^{14}	$a,\ b$	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
	$c,\ d$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
137, D_{4h}^{15}	$a,\ b$	K_5/K_1; Q_5/K_3, Q_1, Q_2
138, D_{4h}^{16}	$a,\ b$	K_5/Q_5; Q_5/K_5, Q_5
	$c,\ d$	K_5/K_3; Q_5/K_1, Q_1, Q_2
139, D_{4h}^{17}	$c,\ d$	K_1/Q_5; K_3/K_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
	f	K_1/K_5; K_3/Q_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
140, D_{4h}^{18}	$a,\ b,\ c,\ d$	K_1/Q_5; K_3/K_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
	e	K_1/K_5; K_3/Q_5; Q_1/Q_5; Q_2/Q_5
142, D_{4h}^{20}	$a,\ b$	K_1/Q_1; K_3/K_1, Q_1; Q_1/Q_1; Q_2/K_3, Q_1, Q_2
	c	K_1/K_1; K_3/K_3; Q_1/Q_1; Q_2/Q_2

Представленные в табл. 2 результаты тестировались на большом массиве кристаллов из кристаллографической базы данных [12]. В частности, был проанализирован массив из 19 843 кристаллов, относящихся к тетрагональной сингонии. Для анализа всех структур использовалась библиотека, являющаяся основным расчетным ядром сертифицированного программного комплекса SubFinder [9]. Полученные результаты вошли в составляемую нами базу кристаллических соединений, содержащих высокосимметричные подрешетки. Приведем некоторые примеры.

Пространственная группа 87, C_{4h}^5

К этой группе относятся 12 кристаллических соединений, представленных в [12] с номерами 91 035, 99 920, 99 922, 99 925, 99 932, 153 064, 156 427, 156 428, 157 015, 157 602, 172 329, 246 181, которые одновременно обладают высокосимметричными решеткой и подрешеткой: реализуется случай сочетания K_3/K_5 решетка/подрешетка, представленный в табл. 2. В качестве примера рассмотрим $Sr_2(GaSbO_6)$ (№ 157 015). Решетка Браве кубическая, $cF(K_3)$, примитивная ячейка содержит минимально возможное число атомов расположенных так, что общая симметрия оказывается тетрагональной: существует всего одна ось четвертого порядка. Однако атомы Sr образуют простую кубическую подрешетку $cP(K_5)$, что и отвечает случаю реализации K_3/K_5 решетка/подрешетка на вайков-множестве d.

Пространственная группа 111, D_{2d}^1

К этой группе относятся 8 кристаллических соединений с номерами 25 648, 30 264, 43 034, 65 798, 83 264, 163 831, 163 834, 620 049, в которых реализуется сочетание K_5/Q_5. Так, кристалл $CdIn_2Se_4$ (№ 25 648) имеет решетку Браве кубического типа $cP(K_5)$, атомы In образуют тетрагональную подрешетку сорта Q_5 на вайков-множестве f.

Пространственная группа 128, D_{4h}^6

К этой группе относятся 6 кристаллических соединений с номерами 1669, 30 057, 55 652, 150 323, 150 324, в которых реализуются сочетания Q_5/K_3, Q_5/K_5. Кристалл $K_2(SnCl_6)$ (№ 1669) имеет простую тетрагональную решетку (сорт Q_5), может находиться в трех фазовых состояниях — с кубической (выше 262 К), тетрагональной (265 К) и моноклинной (ниже 255 К) решетками Браве. Уникальность тетрагональной фазы данного кристалла заключается в наличии двух кубических подрешеток разного сорта. Гранецентрированную кубическую подрешетку сорта K_3 образуют атомы Sn, располагающиеся на позициях вайков-множеств a, простую кубическую K_5 — атомы K, располагающиеся на позициях вайков-множеств d.

Пространственная группа 129, D_{4h}^7

К этой группе относятся три кристаллических соединения с номерами 99 619, 152 130, 281 402, в которых реализуется сочетание Q_5/K_5. Кристалл LiO_5PV или $Li(VO)(PO_4)$ (№ 99 619) имеет простую тетрагональную решетку (сорт Q_5), содержит простую кубическую подрешетку (сорт K_5) атомов P, находящихся на позициях вайков-множеств b и приближенную простую кубическую подрешетку из атомов Li, находящихся на j-позициях. Эти позиции не относятся к «точечным» вайков-множествам, а образуют набор плоскостей. Тем не менее часть атомов Li образуют приближенную простую кубическую подрешетку Браве, так как незначительно смещены от центров ребер кубической ячейки Дирихле–Вороного.

Пространственная группа 139, D_{4h}^{17}

К этой группе относятся 5 кристаллических соединений с номерами 246 541, 246 542, 246 543, 246 544, 405 782, в которых реализуется сочетание K_3/K_5. Кристалл $Ba_2Fe(MoO_6)$ (№ 246 541) относится к тетрагональной объемно-центрированной решетке tI, однако его можно рассматривать как кристалл с гранецентрированной кубической решеткой Браве (сорт K_3), если произвести незначительные смещения атомов кислорода. Атомы Ba, расположенные на позициях ' вайков-множеств d, образуют простую кубическую (сорт K_5) подрешетку.

Заключение

Сформулированный в работе метод нахождения подрешеток в сложных кристаллических соединениях основан на анализе «точечных» вайков-множеств. Вместе с тем существуют структурные подрешетки, которые получаются при помещении атомов в вайков-позиции, определяемые линиями, плоскостями и точками общего вида. Общий анализ симметричных условий реализации таких подрешеток требует отдельного исследования. В приведенных примерах кристаллических соединений тетрагональной сингонии представлен частный случай реализации таких подрешеток, когда атомы помещаются в низкосимметричные вайков-позиции вблизи высокосимметричных. Такой случай на практике устанавливается достаточно просто: координаты атомов в элементарной ячейке оказываются близкими к кратным значениям координат основного репера.

Полученные результаты полезны при анализе кристаллографических баз данных на предмет установления дополнительной, скрытой симметрии в сложных кристаллических соединениях. В принципе необходимо создание базы данных кристаллических соединений, содержащих высокосимметричные подрешетки с соответствующим анализом особенностей их физических и физико-химических свойств, обусловленных этой скрытой симметрией. Такая работа ведется.

Выражаю признательность Р. И. Филиппову за помощь при выполнении компьютерных вычислений.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № 3.1235.2014 К.

Список литературы

1. *Чупрунов Е.В., Тархова Т.Н., Талис А.Л., Белов Н.В.* // Докл. АН СССР. 1980. **254**, № 5. С. 1131.
2. *Поплавной А.С.* // Журн. структ. химии. 2013. **54**, № 1. С. 1131.
3. *Поплавной А.С., Силинин А.В.* // Кристаллография. 2005. **50**, № 5. С. 791.
4. *Поплавной А.С.* // Материаловедение. 2005. № 9. С. 2.
5. *Поплавной А.С.* // Изв. вузов. Физика. 2008. **51**, № 7. С. 31.
6. *Howard C.J., Stokes H.T.* // Acta Cryst. A. 2005. **61**, N 1. P. 93.
7. International tables for crystallography. Vol. A. Space group symmetry / Ed. by T. Hahn. Springer, 2005.
8. *Поплавной А.С., Филиппов Р.И.* // Изв. вузов. Физика. 2012. Деп. ВИНИТИ. № 238. В2012.25.05.2012.
9. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ «SubFinder». № 2009611937 от 15.04.2009.
10. *Галиулин Р.В.* // Кристаллография. 1984. **29**, № 4. С. 638.
11. *Поплавной А.С., Филиппов Р.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 85 (*Poplavnoi A.S., Filippov R.I.* // Moscow University Phys. Bull. 2011. **66**, N 6. P. 579).
12. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Sublattices in crystals based on Wyckoff sets

A. S. Poplavnoi

Department of Theoretical Physics, Faculty of Physics, Kemerovo State University.
Kemerovo 650043, Russia.
E-mail: popl@kemsu.ru.

Space groups were found where structural sublattices that are based on Wyckoff sets occur. The data about the compatibility of Delaunay types for lattices and sublattices are presented in detail for tetragonal system crystals, the structures of 19 843 crystals are analyzed from a database for inorganic crystalline structures, and some examples are given. The results can be applied when studying the structures of complex crystalline compounds to find additional latent symmetry and predict the peculiarities of physical and physical–chemical properties due to this latent symmetry.

Keywords: sublattices, Wyckoff positions, pseudosymmetry, Delaunay sorts.
PACS: 61.50.Ah, 61.43.Bn.
Received 16 December 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2015).

Сведения об авторе

Поплавной Анатолий Степанович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой; тел.: (3842) 58-31-95, e-mail: popl@kemsu.ru.