ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

УДК 548.736

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИНАМИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

© 2019 г. А. П. Дудка^{1,2,*}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия ²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

> **E-mail: dudka@crys.ras.ru* Поступила в редакцию 16.05.2018 г. После доработки 28.05.2018 г. Принята к публикации 28.05.2018 г.

Предложен и реализован новый подход к структурному анализу кристаллов по дифракционным данным, полученным в серии экспериментов, проведенных при разных температурах (к многотемпературному структурному анализу). Расчеты проходят с использованием усредненных по симметрии дифракционных данных. Полноматричный метод наименьших квадратов использован для одновременного вычисления композитной структурной модели по нескольким наборам данных. Определить, какие из уточняемых параметров являются общими (стабильными по температуре), а какие отражают индивидуальность наборов данных (изменяются с температурой) — основное назначение предложенного алгоритма. Метод применен для поиска величин заселенностей смешанных атомных позиций в титанил-фосфате рубидия, допированном цирконием, для поиска мобильных атомов, отвечающих за ионный транспорт в этом кристалле, а также для изучения структурной эволюции борного каркаса в кристаллах додекаборидов редкоземельных элементов *R*B₁₂ нескольких составов.

DOI: 10.1134/S0023476119010053

введение

Использование внешних воздействий в структурных исследованиях важно для понимания строения кристаллов. Сопоставление фактов, получаемых таким образом, с фундаментальной точки зрения дает методическую базу для поиска общих законов трансформации веществ. С позиции практических применений этот путь наиболее перспективен для конструирования новых функциональных материалов.

Наиболее востребованными являются структурные исследования при различных температурах — "многотемпературные" исследования (МТИ), измерения при высоких давлениях [1] и измерения при приложении электрических полей [2]. Эксперименты с варьированием температуры наиболее просты для реализации и одновременно дают информацию о широком спектре физических состояний кристаллов. МТИ зародились для решения локальных, в некотором смысле, задач. Локальность в данном случае означает, что для получения новой информации достаточно провести только одно-два исследования при низкой или высокой температуре. В структурном анализе органических и белковых кристаллов низкотемпературные измерения принципиально важны,

так как охлаждение уменьшает радиационное повреждение образцов, улучшая тем самым достоверность получаемых экспериментальных данных [3]. Единственного эксперимента при минимально доступной температуре достаточно для изучения зарядовой плотности в кристаллах [4]. Двумя опытами, проведенными при разных температурах, можно ограничиться для выявления структурных фазовых переходов [5]. Термические преобразования кристаллических веществ являются предметом изучения геологии [6]. Общая методика таких исследований заключается в последовательной обработке экспериментов и сравнении зафиксированных результатов.

В настоящее время все большее значение приобретают более детальные исследования. Часто при смене температуры строение кристаллов трансформируется постепенно, а его свойства изменяются не вследствие кардинальной структурной перестройки, а из-за изменения интеграла перекрытия электронных облаков атомов. Примером "эволюционного" преобразования можно считать возникновение высокотемпературной сверхпроводимости. Потребность в проведении МТИ, к счастью, дополнена возросшими техническими возможностями: благодаря использованию координатных детекторов и интенсивного синхротронного излучения время проведения одного эксперимента резко сократилось.

Однако программное обеспечение структурного анализа, специализирующееся на одновременной обработке серии наборов экспериментальных данных, практически не известно. Такое программное обеспечение должно учитывать факт, что при МТИ изучается всего один объект или серия схожих объектов, а атомные структуры, подлежащие определению, являются родственными. Последнее обстоятельство крайне важно, так как задача структурного анализа сама по себе некорректно поставлена [7]. Неединственность решения и его зависимость от входных данных не являются существенным недостатком при решении одной задачи определения структуры нового кристалла, когда нет объективных методов контроля. Но серия результатов МТИ должна быть самосогласованной. построенные зависимости параметров от температуры должны по факту быть монотонными на эволюционных участках и соответствовать оправданным изменениям на участках структурной перестройки. К сожалению, структурные результаты не всегда воспроизводятся [8]. Часто температурные зависимости параметров элементарной ячейки можно принять как монотонные только при значительном изменении их величины [9]. Если изменения параметров ячейки не превышают 0.0001-0.001 Å, то шумы могут скрадывать искомую зависимость [10]. Другой обычной демонстрацией неоднозначности структурного решения является определение разных величин заселенностей смешанных атомных позиций при МТИ, несмотря на то, что на ограниченных температурных участках не ожидается изменения состава.

Целью настоящей работы стали разработка алгоритма и написание кода программы структурного исследования для решения двух взаимосвязанных проблем. Во-первых, появилась возможность проводить совместное уточнение нескольких моделей структур с использованием ряда наборов экспериментальных данных (при этом степень общности/различия моделей считается предметом исследования) и предложены некоторые инструменты для такого анализа. Во-вторых, созданы программные средства для стабилизации процедуры уточнения модели структуры за счет привлечения новой информации, которая появляется при МТИ. В этом аспекте особое внимание уделено надежному уточнению величин заселенностей смешанных атомных позиций. Программа предназначена для детального изучения изменений физических свойств, которые наблюдаются в твердых телах при фазовых переходах и температурной эволюции электронного строения кристаллов.

АЛГОРИТМ УТОЧНЕНИЯ АТОМНЫХ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛОВ ПО НЕСКОЛЬКИМ НАБОРАМ ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ

Обычно для уточнения параметров структурной модели минимизируют функционал вида

$$\Phi = \sum_{i}^{n_{\text{refl}}} w_i \left[\left| F_{i \text{ obs}} \right| - \left| F_{i \text{ calc}} \left(p \right) \right| \right]^2 \Longrightarrow \min.$$
(1)

Здесь n_{refl} – число дифракционных рефлексов, измеренных при неизменных условиях внешней среды; w_i – вес *i*-го измерения; $|F_{i \text{ obs}}|$ и $|F_{i \text{ calc}}|$ – измеренные и вычисленные модули структурного фактора рефлекса с номером *i*; величины {*p*} являются уточняемыми параметрами.

Известные программы имеют ограниченные средства, которые могли бы ответить на вопрос, какими будут модели структуры кристалла при изменении внешних условий в предположении, что часть атомов не изменит своего положения. Новый алгоритм является обобщением традиционного подхода на случай *m* экспериментов:

$$\Phi = \sum_{k}^{m} \sum_{ki}^{p_{\text{trefl}}} w_{ki} \left[\left| F_{ki \text{ obs}} \right| - \left| F_{ki \text{ calc}} \left(p_{c}, p_{k} \right) \right| \right]^{2} \Rightarrow \min. (2)$$

Здесь k — номер набора данных. Для реализации подобного алгоритма необходимо определить (предположить), какие уточняемые параметры будут иметь общие значения для всех экспериментов (p_c), а какие будут меняться, например, в зависимости от температуры (p_k). Признание параметра экстинкции общим разрывает корреляционную связь "шкала—экстинкция". В большинстве случаев можно ожидать неизменности химического состава кристалла, тогда признание общей величины заселенности смешанных атомных позиций снимет корреляцию "атомные смещения—заселенность".

Реализация предложенного алгоритма является довольно сложной задачей в техническом плане, так как необходимо организовать вычисления с несколькими наборами данных и рядом моделей, которые имеют как общие, так и различные параметры. Необходимая для этого программная архитектура значительно отличается от архитектуры, обычно применяемой в структурном анализе. Новые программы включены в пакет ASTRA [11].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ СМЕШАНННЫХ АТОМНЫХ ПОЗИЦИЙ ПРИ МНОГОТЕМПЕРАТУРНОМ ИССЛЕДОВАНИИ

Стандартные методы структурного анализа (уточнение заселенности полноматричным МНК) часто приводят к разбросу величин заселенности до 10%. Причиной такого разброса является главным образом корреляция между параметрами "заселенность—атомные смещения—перераспределение валентного заряда". Указанные факторы меняют электронную плотность в окрестности смешанных атомных позиций сходным (или противоположным) образом, поэтому корреляция соответствующих параметров существует объективно.

При изменении температуры параметры атомных смещений изменяются, что вполне ожидаемо. За счет корреляционных искажений изменяются и связанные с ними величины заселенностей атомных позиций. Использование общей и единственной величины заселенности дает более корректную оценку параметров атомных смещений и стабилизирует уточнение в целом.

Новый метод был проверен на кристаллах титанил-фосфата рубидия с примесью циркония, $RbTi_{1-x}Zr_xOPO_4$ (**RTP : Zr**), принадлежащих к семейству КТіОРО₄ [12] – хорошо известному классу материалов для нелинейно-оптических приложений. Кристалл RTP : Zr благодаря допированию цирконием имеет улучшенные нелинейнооптические характеристики по сравнению с чистым кристаллом RTP [13]. Модель структуры RTP содержит 16 независимых атомов в общих позициях. Смешанная позиция (0.248, 0.268, 0.252) заселена атомами титана (Ti2) и циркония. Доли титана и циркония нужно уточнить. Эксперименты были проведены на дифрактометре Xcalibur с CCD-детектором Sapphire-3 при 105 и 295 K.

Естественно предположить, что заселенности атомных позиций не меняются при изменении температуры. Применение нового алгоритма для уточнения заселенности по данным двух экспериментов дало Q[Ti2] = 0.9522(8). Критерии уточнения R1(|F|)/wR2(|F|) = 1.260/1.328% (295 K) и 1.218/1.471% (105 K), *R*-факторы вычисляли по каждому набору данных.

Для сравнения уточняли два значения заселенности смешанной позиции, каждое из которых являлось аргументом типа p_k для соответствующего $F_{k \text{ calc}}$ в формуле (2). Значения критериев уточнения почти не изменились: R1(|F|)/wR2(|F|) == 1.259/1.328% (295 К) и 1.218/1.470% (105 К). Однако полученное различие величин заселенности заметно превышало расчетную ошибку: Q[Ti2] == 0.951(1) (295 K) и 0.955(1) (105 K). Именно в такой степени проявляется корреляционный эффект "заселенность-атомные смещения" в данном случае: при почти неизменных *R*-факторах уточнения заселенности меняются в пределах четырех стандартных неопределенностей. При полностью независимых процедурах уточнения (минимизируются два функционала типа (1)) эта разница возрастает до семи стандартных неопределенностей [0.9489(9)-0.956(1)].

Может показаться, что обычное усреднение величин заселенности приведет к похожему результату, что и новый метод. В рассмотренном простом случае (и конкретно для заселенностей) такое возможно. Однако задача не ограничена только получением величин заселенностей. Принципиальное преимущество предложенного метода состоит в том, что он приводит к другим величинам атомных смещений (**ADP**), которые при традиционном подходе искажаются.

ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Не всегда в кристаллах при изменении температуры происходит структурный фазовый переход, но всегда следует ожидать изменения ADP. Менее очевидным является изменение координат атомов. Разумно эту проблему объявить целью исследования: какие атомы смещаются при охлаждении или нагреве образца, и насколько надежно такие подвижки можно определить? Именно подвижки атомов, в первую очередь, меняют силу межатомного взаимодействия и вызывают интересные физические свойства кристаллов (сверхпроводимость, мультиферроизм).

Для кристалла RTP:Zr проверка "подвижности" атомов Rb1 и Rb2, ответственных за ионный транспорт, показала следующее. Уточнение моделей, в которых координаты всех атомов принимаются соответственно одинаковыми при 295 и 105 К (ADP, разумеется, разные), закончилось при R1(|F|)/wR2(|F|) = 1.662/1.942% (295 K), 1.648/2.085% (105 К), Q[Ti2] = 0.954(1). Модели, для которых шесть координат Rb1 и Rb2 уточняются раздельно (всего лишь три дополнительных уточняемых параметра), дают гораздо лучшую подгонку: *R*1(|*F*|)/*wR*2(|*F*|) = 1.260/1.328% (295 К) и 1.218/1.471% (105 K), общая Q[Ti2] = 0.9522(8). Полностью раздельное уточнение без ограничений (плюс 45 уточняемых параметров) ожидаемо улучшает подгонку, но уже не в такой степени: R1(|F|)/wR2(|F|) = 1.199/1.273%, Q[Ti2] = 0.9489(9)(295 K) и 1.148/1.406% (105 K), *Q*[Ti2] = 0.956(1). Таким образом, можно утверждать, что при охлаждении изменяются положения атомов рубидия, а позиции остальных атомов остаются почти стабильными.

Предложенным методом была изучена структурная динамика додекаборидов $\text{Tm}_{0.19}\text{Yb}_{0.81}\text{B}_{12}$. Уникальная комбинация проводящих, магнитных, термических и механических свойств додекаборидов $R\text{B}_{12}$ (R = Y, Zr, Tb-Lu) делает их объектом пристального внимания в последнее десятилетие [14]. Превосходное дифракционное качество образцов позволяет определять их структуру весьма точно [15]. Однако обнаруженная анизотропия ряда физических свойств этих кристаллов [16] ставит под сомнение безусловную справедливость общепринятой высокосимметричной модели их строения [17]. Температурные аномалии физических свойств также требуют структурного обоснования. Возможный способ такого анализа — изучение структурных изменений в двух подрешетках (атомов бора и металлов), являющихся в значительной степени обособленными. Выраженный гетеродесмичный характер связи между атомами во многом определяет физические свойства и температурное поведение додекаборидов.

Для решения задачи на дифрактометре Xcalibur были проведены эксперименты при 85, 140, 160 и 293 К. Для первой модели (41 уточняемый параметр для 1064 независимых рефлексов), которая предполагала, что относительная позиция атома бора (одна варьируемая координата) не меняется с температурой, достигнуты критерии уточнения R1(|F|) = 0.372, 0.412, 0.358 и 0.448% для 85, 140, 160 и 293 К соответственно. После добавления в модель еще трех координат бора (стало по одной координате бора при каждой из четырех температур, всего 44 параметра) величины *R*факторов не улучшились: R1(|F|) = 0.370, 0.413, 0.358, 0.451% соответственно.

Для додекаборида $Lu_{0.97}Yb_{0.03}B_{12}$ были проведены эксперименты при температурах 83 и 293 К. Модель стабильной борной подрешетки (21 параметр и 530 рефлексов) привела к *R*-факторам уточнения R1(|F|) = 0.518 и 0.502% для двух указанных температур. А уточнение модели, допускающей подвижку атома бора с температурой (22 параметра), закончилось без улучшения предыдущего результата: R1(|F|) = 0.520 и 0.509%.

Три эксперимента при температурах 85, 90 и 293 К, проведенные для додекаборида ZrB_{12} , подтвердили жесткость борного каркаса. Уточнение и модели стабильной борной подрешетки, и модели подвижной подрешетки привели к одинаковым результатам уточнения: R1(|F|) = 0.762, 0.712и 0.604% для 85, 90 и 293 К соответственно, несмотря на то, что расширенная модель имеет на два уточняемых параметра больше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Предложен и программно реализован метод обработки многотемпературных дифракционных данных. Усредненные по симметрии измерения и полноматричный метод наименьших квадратов использованы для вычисления группы взаимосвязанных структурных моделей по нескольким наборам данных. Основное назначение нового алгоритма — определить, какие из уточняемых параметров являются общими (стабильными по температуре), а какие отражают специфику наборов данных (меняются с температурой).

При обычном подходе в силу неоднозначности решения (обратной) задачи структурного анализа только при значительной температурной динамике параметров можно надеяться на убедительное сравнение моделей. В общем случае при последовательных независимых процедурах уточнения при разных температурах будут в определенной степени меняться любые уточняемые параметры, и выделить в получаемом многообразии ведущие факторы — проблема нетривиальная. Новый метод позволяет оценить, насколько достоверными являются температурные изменения каждого параметра или их группы.

Альтернативный вариант экспериментального сравнения [18] требует существенно больших трудозатрат: при каждой температуре нужно провести не менее двух опытов и доказать, что параллельно полученные результаты согласуются в пределах ошибок; только после этого сравнение результатов, полученных для каждой температуры, становится методически обоснованным. В предложенном подходе стабилизация, устойчивость уточнения достигается тоже за счет привлечения дополнительных экспериментов, но их число может быть сокращено вдвое.

Новый метод был проверен при определении примеси циркония в кристаллах титанил-фосфата рубидия. Расчеты прямо доказали, что заселенность в RTP:Zr при охлаждении не меняется, хотя традиционная оценка дает изменение 7о. Также в RTP:Zr были определены самые подвижные атомы при изменении температуры — ими оказались ионы рубидия, которые, как установлено ранее, отвечают за ионный транспорт в кристаллах.

Была изучена структурная эволюция борного каркаса в кристаллах додекаборидов $Tm_{0.19}Yb_{0.81}B_{12}$, $Lu_{0.97}Yb_{0.03}B_{12}$ и ZrB₁₂. Исследования доказали, что для додекаборидов различие в координатах атома бора при разных температурах, которое следует из обычных независимых процедур уточнения, имеет корреляционную природу. На самом деле борный каркас в семействе додекаборидов стабилен в диапазоне температур 85–295 К.

Автор выражает благодарность [Т.С. Черной] за участие в исследовании кристалла Lu_{0.97}Yb_{0.03}B₁₂, Е.И. Агаповой за предоставленные кристаллы титанил-фосфата рубидия, Н.Ю. Шицеваловой за кристаллы-додекабориды и Н.Б. Болотиной за помощь в редактировании рукописи.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части и разработки алгоритмов и программирования. Исследование кристаллов Lu_{0.97}Yb_{0.03}B₁₂ и ZrB₁₂ поддержано Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-02-00171). Исследование кристаллов Tm_{0.19}Yb_{0.81}B₁₂ проведено при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-12-01426). Экспериментальные данные получены на оборудовании ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Katrusiak A. // High Pressure Crystallography / Eds. Katrusiak A., Millan P.F. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 57.
- Gorfman S.V., Tsirelson V.G., Pietsch U. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 387.
- 3. Parkin S., Hope H. // J. Appl. Cryst. 1998. V. 31. P. 945.
- 4. Coppens P. X-ray Charge Densities and Chemical Bonding. Oxford University Press, 1997. 358 p.
- 5. Larsen F.K. // Acta Cryst. 1995. V. 44. P. 468.
- Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.

- 7. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я*. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
- Coppens P., Dam J., Harkema S. et al. // Acta Cryst. A. 1984. V. 40. P. 184.
- 9. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E. at al. // Acta Cryst. B. 2014. V. 70. P. 218.
- 10. Дудка А.П., Смирнова Е.С., Верин И.А., Болотина Н.Б. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 669.
- 11. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
- Tordjman I., Masse R., Guitel J.C. // Z. Kristallogr. 1974. B. 139. S. 103.
- 13. *Агапова Е.И., Воронкова В.И., Харитонова Е.П. и др. //* Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 600.
- 14. *Flachbart K., Alekseev P., Grechnev G. et al.* // Rare Earths: Research and Applications / Ed. Delfrey K.N. Nova Science Publishers, 2008. P. 79.
- Dudka A.P., Khrykina O.N., Bolotina N.B. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 535.
- Sluchanko N., Bogach A., Bolotina N. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 035150.
- 17. *Binder I., LaPlaca S., Post B. //* Boron Synthesis, Structure, and Properties. New York: Plenum Press, 1960. P. 86.
- 18. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.