

УДК 538.9:548.1

СТРУКТУРНЫЕ ПОДРЕШЕТКИ, ПСЕВДОСИММЕТРИЯ  
В СЛОЖНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. С. Поплавной

## STRUCTURAL SUBLATTICES, PSEUDOSYMMETRY IN COMPLEX CRYSTALLINE COMPOUNDS

A. S. Poplavnoy

*Работа выполнена при поддержке государственного задания № 2014/64 (2014 – 2016 гг.).*

Дан обзор описания сложных кристаллических структур на основе их представления совокупностью подрешеток Браве. При наличии в структуре подрешеток с более высокой симметрией, чем кристаллическая, сложный кристалл обладает скрытой симметрией, или псевдосимметрией, которая проявляется в его физических и физико-химических свойствах. Представлены методы исследования этой скрытой симметрии.

The paper reviews the methods of complex crystal structure symmetry description based on their representing with a set of Bravais sublattices. Due to the fact that sublattices in the structure are of higher symmetry than the crystalline sublattice, the composite crystal is of latent symmetry or pseudosymmetry, which reveals in its physical and physico-chemical properties. The investigation methods of such symmetry are presented.

**Ключевые слова:** типы Браве, сорта Делоне, подрешетки, многомерные кристаллические пространства, фоновые спектры, электронные спектры.

**Keywords:** Bravais types, Delaunay sorten, sublattices, multidimensional crystal spaces, phonon spectra, electron spectra.

**Введение.** Идеальный кристалл может быть представлен путем бесконечного повторения в пространстве элементарной ячейки, выбираемой по принципу минимального объема, содержащей в себе всю информацию об атомарной структуре кристалла. Имеется и альтернативный путь – представление кристаллической структуры как суперпозиции подрешеток Браве, содержащих трансляционно-эквивалентные атомы одного сорта. Первый вариант является наиболее распространенным в электронной теории твердого тела, в теории динамики решетки, так как он позволяет адекватно описывать как объемные, так и локальные свойства (примеси, дефекты и т. п.) кристалла. Однако в этом подходе теряется более высокая, чем кристаллическая, трансляционная и точечная симметрия, которой могут обладать отдельные подрешетки, входящие в состав кристалла. Эта дополнительная симметрия естественным путем учитывается во втором подходе к описанию сложных кристаллических структур. Следует заметить, что симметрия подрешеток не является точной, поскольку при их взаимодействии результирующая волновая функция будет обладать симметрией кристаллической решетки. По этой причине эта приближенная симметрия иногда называется псевдосимметрией.

Выделение подрешеток в кристаллических структурах – процедура неоднозначная, зависящая от характера решаемой задачи. Поэтому и сам термин «подрешетка» неоднозначен. Чтобы отличать подрешетки, применяемые в наших работах для структурного описания кристаллов от различных других, мы ввели термин «структурные подрешетки». Основным требованием, предъявляемым к структурным подрешеткам, является их трансляционная совместимость. Чтобы построить наборы трансляционно-совместимых подрешеток, необходимо найти матрицы трансляционной совместимости, связывающие реперы структурных подрешеток Браве с репером кристалли-

ческой решетки. В коллективной монографии [1] представлен сформулированный метод нахождения этих матриц, даны ссылки на литературу, в которой приведены матрицы трансляционной совместимости для конкретных сингоний. Обсужден вопрос о выборе начала отсчета в элементарной ячейке кристалла, который обеспечивает конкретную Федоровскую симметрию сложного кристаллического соединения.

Имеется несколько способов выбора кристаллографических базисов. Базис Браве основан на симметрии и центрировании элементарных ячеек. Более тонкую классификацию решеток дает базис Делоне, в основе которого лежит симметрично-топологический подход. Подход Браве приводит к существованию 14 типов решеток, в то время как подход Делоне – к 24 сортам решеток. Фактически 14 типов Браве являются просто объединением 24 сортов Делоне. Формально процедура Делоне основана на использовании 6 однородных параметров Зеллинга, которые введены вместо традиционных трех параметров  $a, b, c$  – длин векторов элементарной ячейки и трех  $\alpha, \beta, \gamma$  – углов между этими векторами. Топологической характеристикой решетки в процедуре Делоне является многогранник Дирихле-Вороного (МДВ). Нами дана новая формулировка трансляционной совместимости подрешеток и решетки, основанная на параметрах Зеллинга, которая сводится к построению трансляционно-совместимых МДВ. С практической точки зрения применение параметров Зеллинга сводит задачу о нахождении матриц трансляционной совместимости к задаче линейного программирования, удобной для компьютерной алгоритмизации. Это позволяет найти в единой процедуре трансляционно-совместимые МДВ для различных ориентаций реперов Браве (голоэдри) и сортов многогранников [2].

При поиске симметрически совместимых подрешеток необходимо пользоваться схемой подчинения сингоний и сортов Делоне. Схема подчинения сингоний строится по принципу понижения симметрии. По этому же принципу строится ориентированный граф изменения типов решеток Браве при бесконечно малых деформациях, при которых происходит понижение симметрии. Для поисков высокосимметричных структур, совместимых с низкосимметричными, полезно «повернуть» схему подчинения сингоний в обратном направлении и построить граф подчинения сортов МДВ по принципу повышения симметрии. Область допустимых значений для шести параметров Зеллинга определяется неравенствами, которые записываются на символах Делоне. Символы Делоне с минимальными ограничениями на параметры Зеллинга относятся к низкосимметричным МДВ. Повышение симметрии идет от множества без ограничений на параметры к множеству с увеличивающимся числом ограничений. Здесь можно усмотреть аналогию с подчинением сингоний, в которых критерием подчинения является подчинения группа-подгруппа – то есть указывается переход от множества с большим числом элементов к множеству с меньшим [3].

Сложные кристаллические соединения, составленные из подрешеток Браве, при условии, что среди них имеются подрешетки, обладающие более высокой («скрытой») симметрией, чем кристалл, относятся к так называемым «псевдосимметричным» структурам [4]. К таким структурам принято также относить и кристаллы, представляющие собой слегка искаженные структуры высших симметрий. Интересен случай, когда малые искажения высокосимметричной структуры имеют место для какой-либо подрешетки сложной кристаллической структуры. Это приводит к задаче поиска подрешеток в сложных кристаллических соединениях, представляющих собой слабо искаженные симметричные структуры.

**1. Определение структурных подрешеток в базе Браве.** Понятие подрешеток достаточно продуктивно используется в различных областях физики твердого тела. При этом смысл понятия «подрешетка» при решении различных задач оказывается разным. В теории фазовых переходов это сверхструктуры упорядочивания в какой-либо высокосимметричной структуре; в физике и химии сложных алмазоподобных полупроводников и сверхрешеток – структуры замещения в высокосимметричной решетке алмаза. Подрешетки в целых решетках – формально выделенные структуры, позволяющие объяснить резкие пики на графике зависимости частоты встречаемости кристаллов от отношения параметров решетки. В большинстве названных случаев подрешетки являются структурами с пониженной симметрией в какой-либо высокосимметричной структуре [1].

Представление сложных кристаллических структур совокупностью подрешеток Браве позволяет при наличии симметричных подрешеток, с одной стороны, выявить дополнительную, «скрытую» симметрию, которая может быть выше симметрии пространственной группы кристалла и проявляться в его физических и физико-химических свойствах, а с другой стороны –

упростить расчет некоторых характеристик кристаллов, например, спектров элементарных возбуждений, путем расчета данных характеристик для отдельных подрешеток и учета взаимодействия между ними, скажем, по теории возмущений, что позволяет существенно сэкономить компьютерные мощности. Чтобы отличать эти подрешетки от различных других их предложено называть «структурными подрешетками» [5]. Таким образом, структурные подрешетки соответствуют решеткам Браве, выделенным из состава кристаллической решетки так, что суперпозиция выделенных подрешеток представляет решетку реального кристалла. Многие сложные кристаллические структуры построены путем вложения друг в друга трансляционно совместимых подрешеток Браве одинаковых или различных сингоний. Значительная часть кристаллов представляет собой совокупность подрешеток одинакового типа Браве. Простейшими классическими примерами являются кристаллы со структурой каменной соли, составленные из двух  $\Gamma_c^f$  подрешеток; CsCl, составленные из двух  $\Gamma_c$  подрешеток; алмаза и сфалерита, составленные из двух  $\Gamma_c^f$  подрешеток и т. п. Однако, существует достаточно много кристаллических структур, в которых одинаковые подрешетки расположены друг относительно друга таким образом, что их совокупность можно рассматривать как подрешетку Браве другого типа, характеризующуюся более высокой трансляционной симметрией, чем исходные подрешетки и, соответственно, кристалл в целом. Такие кристаллы можно рассматривать как состоящие из подрешеток разного типа Браве, обладающих различной симметрией. Примерами могут служить кристаллы флюорита и антифлюорита, составленные из  $\Gamma_c^f$  и  $\Gamma_c$  подрешеток; куприт, составленный из одной  $\Gamma_c^f$  подрешетки меди и одной  $\Gamma_c^v$  подрешетки кислорода; пирит, составленный из одной  $\Gamma_c^f$  подрешетки железа и восьми  $\Gamma_c$  подрешеток серы; скуттерудит, составленный из двенадцати  $\Gamma_c^v$  подрешеток мышьяка и одной  $\Gamma_c$  подрешетки кобальта; рутил, составленный из одной  $\Gamma_q$  подрешетки титана и четырех  $\Gamma_q^v$  подрешеток кислорода. Мы ограничились примерами природных материалов, относящихся к кубической и тетрагональной сингониям. Существует значительно более многочисленные примеры кристаллов, отвечающие сочетаниям подрешеток разных иных сингоний.

Подрешетки Браве, входящие в единую кристаллическую структуру, должны удовлетворять условиям трансляционной совместимости с решеткой кристалла. Эти условия задаются системой матриц с целочисленными элементами, которые связывают между собой векторы элементарных трансляций (ВЭТ) подрешеток и кристалла. Данные матрицы позволяют найти возможные значения геометрических параметров подрешеток (пространственных периодов и углов).

Соотношение трансляционной совместимости между ВЭТ  $\mathbf{a}_i(\Gamma_L)$  ( $i = 1, 2, 3$ ) кристаллической решетки  $\Gamma_L$  и подрешетки, отвечающей решетке Браве  $\Gamma_S$ , –  $\mathbf{a}_j(\Gamma_S)$  ( $j = 1, 2, 3$ ), записывается:

$$\mathbf{a}_i(\Gamma_L) = \sum_{j=1}^3 (\Gamma_L | \Gamma_S)_{ij} \mathbf{a}_j(\Gamma_S). \quad (1)$$

Матрицу  $(\Gamma_L | \Gamma_S)_{ij}$  называют матрицей совместимости решетки  $\Gamma_L$  и подрешетки  $\Gamma_S$ . Чтобы подрешетка была инвариантна относительно всех элементов трансляционной подгруппы решетки, необходимо и достаточно, чтобы все элементы матрицы  $(\Gamma_L | \Gamma_S)_{ij}$  были целыми числами. Только в этом случае трансляция решетки на любой вектор  $\mathbf{n}$ , равный целочисленной линейной комбинации ВЭТ решетки  $\mathbf{a}_i(\Gamma_L)$ , будет приводить к параллельному переносу подрешетки на тот же вектор  $\mathbf{n}$ , но уже равный целочисленной линейной комбинации ВЭТ подрешетки  $\mathbf{a}_j(\Gamma_S)$ , что и будет означать инвариантность подрешетки относительно всех элементов трансляционной подгруппы как решетки, так и подрешеток.

Введем матрицы  $\hat{A}(\Gamma_L)$  и  $\hat{A}(\Gamma_S)$  следующим образом: эти матрицы состоят из компонент ВЭТ решетки и подрешетки соответственно, причем первый индекс соответствует номеру вектора, а второй – номеру компоненты этого вектора:

$$\hat{A}(\Gamma_L) = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{pmatrix}, \quad \hat{A}(\Gamma_S) = \begin{pmatrix} a_{s1x} & a_{s1y} & a_{s1z} \\ a_{s2x} & a_{s2y} & a_{s2z} \\ a_{s3x} & a_{s3y} & a_{s3z} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

С использованием этих матриц соотношение (1) можно переписать в виде:

$$\hat{A}(\Gamma_L) = (\Gamma_L | \Gamma_S) \hat{A}(\Gamma_S), \quad (3)$$

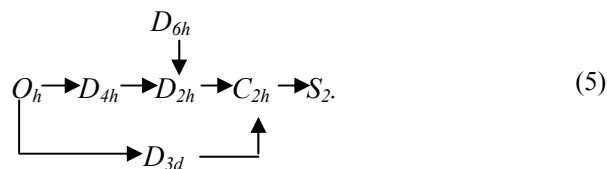
откуда получаем выражение для матрицы  $(\Gamma_L | \Gamma_S)$ :

$$(\Gamma_L | \Gamma_S) = \hat{A}(\Gamma_L) \hat{A}^{-1}(\Gamma_S), \quad (4)$$

где  $\hat{A}^{-1}(\Gamma_S)$  – матрица, обратная  $\hat{A}(\Gamma_S)$ .

Итак, для решения поставленной задачи необходимо задать ВЭТ решетки и подрешетки, записать матрицы (2) и определить  $(\Gamma_L | \Gamma_S)$  из (4). Затем мы должны потребовать, чтобы все элементы матрицы  $(\Gamma_L | \Gamma_S)$  были целыми числами, откуда и определяются ограничения на компоненты ВЭТ подрешетки  $\mathbf{a}_j(\Gamma_S)$ . Тем самым находят подрешетки, совместимые с трансляционной симметрией заданной решетки.

При нахождении матриц  $(\Gamma_L | \Gamma_S)$  необходимо еще учесть подчинение сингоний по симметрии. Говорят, что сингония  $G'_0$  подчинена сингонии  $G_0$  ( $G_0 \rightarrow G'_0$ ), если группа симметрии  $G'_0$  является подгруппой группы  $G_0$  ( $G'_0 \subset G_0$ ) и любая (из возможных) решетка сингонии  $G_0$  может быть переведена малой деформацией в одну из решеток сингонии  $G'_0$ . Схема подчинения сингоний имеет следующий вид:



Условия трансляционной совместимости подрешеток фактически подразумевают кратность их периодов периодам избранной решетки. Формально записанные матрицы совместимости, в которых наложены ограничения на параметры подрешеток, в частности, включают в себя случаи перевода подрешетки в более высокую сингонию схемы (5).

Матрицы совместимости позволяют определить только условия для нахождения значений геометрических параметров подрешеток (пространственных периодов и углов). Для полного представления кристалла как совокупности подрешеток необходимо определить векторы смещения подрешеток друг относительно друга, что можно сделать путем учета пространственной симметрии кристалла. Для этого необходимо воспользоваться следующим уравнением:

$$\hat{h}_\alpha \mathbf{c} + \boldsymbol{\tau}_\alpha = \mathbf{c}' + \sum_{i=1}^3 n_{ai} \mathbf{a}_{si}(\Gamma_S), \quad \alpha = 1, 2, \dots, N, \quad (6)$$

где  $\mathbf{c}$  – вектор смещения начала отсчета подрешетки от общего центра кристалла,  $\mathbf{c}'$  совпадает либо с  $\mathbf{c}$ , либо с началом отсчета симметрично эквивалентной подрешетки,  $\hat{h}_\alpha$  –  $\alpha$ -й точечный элемент пространственной группы (ПГ) симметрии кристалла, состоящей из  $N$  элементов,  $\boldsymbol{\tau}_\alpha$  – соответствующий ему нецелый параллельный перенос для несимморфной группы.

При анализе данного соотношения необходимо рассмотреть два случая: а) векторы  $\mathbf{c}'$  совпадают с векторами  $\mathbf{c}$ , т. е. подрешетка под действием элементов ПГ переходит сама в себя; б) векторы  $\mathbf{c}'$  отличаются от векторов  $\mathbf{c}$ , т. е. подрешетка под действием элементов ПГ переходит в симметрично эквивалентную подрешетку.

В первом случае для определенного сочетания типов Браве кристаллической решетки и подрешетки в каждой ПГ, относящейся к данной кристаллической решетке, получаем систему  $N$  векторных (или  $3N$  скалярных) уравнений относительно 3 неизвестных компонент вектора смещения  $\mathbf{c}$  и  $3N$  неизвестных целых чисел  $n_{ai}$ , из которой определяем набор векторов смещений  $\mathbf{c}$ , возможных для заданного сочетания типов Браве решетки и подрешетки в избранной ПГ. Таким образом, выбор  $\mathbf{c}$  неоднозначен. В несимморфных ПГ возникают дополнительные условия на геометрические параметры подрешеток (пространственные периоды  $a_s, b_s, c_s$  и углы  $\alpha_s, \beta_s, \gamma_s$ ), причем каждое из этих условий накладывает ограничения на те из них, которые связаны с участвующими в соответствующей нецелочисленной трансляции геометрическими параметрами кристаллической решетки.

Получаемые в первом случае наборы векторов смещений  $\mathbf{c}$  необходимо проверить на их совпадение с ВЭТ подрешетки. В итоге получаем системы точек, задаваемых векторами  $\mathbf{c}$  и ВЭТ подрешеток  $\Gamma_S$ , по своему виду совпадающие с системой эквивалентных позиций для соответствующих ПГ, однако полностью

они будут совпадать только в частном случае равенства геометрических параметров решетки и подрешетки.

Во втором случае из уравнения (6) не вытекает никаких ограничений на возможные значения компонент векторов смещения  $\mathbf{c}$ , так как в этом случае для любого вектора  $\mathbf{c}$  найдутся векторы  $\mathbf{c}'$ , описывающие смещения симметрично эквивалентных подрешеток. Данный результат является достаточно важным, из него следует, что возможен вариант, когда низкосимметричная кристаллическая решетка составлена из подрешеток Браве более высоких сингоний. В этом случае сохраняется высокая трансляционная симметрия кристаллической решетки в целом, но пространственная симметрия понижается до ПГ низкосимметричной кристаллической решетки. Это действительно имеет место тогда, когда подрешетки смещены друг относительно друга так, что перестают быть эквивалентными друг другу относительно точечных элементов ПГ более высоких сингоний. Таким образом, в любой ПГ любой сингонии подрешетки помимо получаемого набора векторов смещений могут быть размещены также в произвольной общей позиции, но при этом во всех эквивалентных к ней точках должны быть размещены такие же подрешетки. Предварительный анализ наименее симметричных – триклинных кристаллов из базы данных [6] – выявил 80 кристаллических структур, трансляционная симметрия которых относится ко всем более высоким сингониям. Аналогичная ситуация может иметь место и в более симметричных кристаллах.

Ясно, что ПГ симметрии кристалла будет отвечать подрешетке, имеющей наименьшую симметрию. Если какие-либо подрешетки обладают более высокой симметрией – трансляционной, точечной или той и другой одновременно, то эта дополнительная «скрытая» симметрия обязательно проявится в физических и физико-химических свойствах сложного кристалла, что находит свое подтверждение при анализе зонных и фононных спектров таких кристаллов, химической связи в них и других характеристиках.

В работах [7 – 13] на основе метода подрешеток развит новый подход к исследованию химической связи и электронного строения преимущественно ионных, ионно-ковалентных и ионно-молекулярных кристаллов, установлены принципиально новые особенности химической связи, обусловленные трансляционной и точечной симметрией подрешеток. Для исследованных кристаллов показано, что если подрешеткам катионов и анионов соответствует одна и та же решетка Браве, то химическая связь между ними формируется по ионному механизму. Если же подрешеткам соответствуют разные типы решеток Браве, то при их совмещении в междоузлиях образуются максимумы валентной плотности и это приводит к образованию ковалентно-связанного анионного каркаса [10]. Выявлена также роль подрешеток благородных металлов в формировании химической связи, в частности показано, что в нитрите серебра за-

ряд, передаваемый катионом в анионную плоскость, настолько велик, что проявляется в виде отдельного максимума, и это позволяет говорить об образовании анионного каркаса за счет состояний катиона [11]. Для изучения гибридизации подрешеток введена разностная плотность заряда как результат вычитания из валентной электронной плотности кристалла валентных плотностей подрешеток. Показано, что разностная плотность качественно подобна традиционно используемой деформационной плотности [11].

Результаты работ [8 – 11] позволили сделать вывод о малой величине гибридизационных эффектов между подрешетками некоторых рядов преимущественно ионных кристаллов, из чего следует ожидать близости энергетических состояний кристаллов к энергетическим состояниям подрешеток. Для учета гибридизационных эффектов между подрешетками может быть применена теория возмущений. В работах [12 – 13] метод подрешеток применялся к исследованию генезиса зонных спектров кристаллов со структурой NaCl и антифлюорита из подрешеточных состояний. Расчеты энергий соответствующих зонных спектров в [12 – 13] проводились в рамках функционала плотности.

С точки зрения теории фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах особый интерес представляет случай различной точечной симметрии подрешеток и решетки. Если точечная симметрия подрешетки выше, чем точечная симметрия самого кристалла, то появляется возможность ориентационных фазовых переходов. Такие возможности обсуждаются [8] на примере некоторых рядов ионно-молекулярных кристаллов.

## 2. Структурные подрешетки в подходе Делоне.

Кристаллографический базис Браве основан на симметрии и центрировании элементарных ячеек. Более тонкую классификацию решеток дает базис Делоне, в основе которого лежит симметрично-топологический подход [14].

Характеристики кристаллической решетки можно «локализовать» в небольшой области пространства путем построения такой фундаментальной области, точечная группа симметрии которой соответствовала бы точечной группе симметрии решетки, а трансляционная симметрия возникает за счет заполнения всего пространства такими фундаментальными областями МДВ. Каждая грань МДВ получается в результате бисекции пространства между двумя узлами решетки, следовательно, точечная симметрия МДВ совпадает с решеточной. Алгоритм построения МДВ одинаков для всех узлов, поэтому все они совпадают между собой и полностью заполняют пространство. Таким образом, МДВ является удобным объектом, который описывает полную симметрию и структурные свойства решетки.

Особенностью этого рисунка, выполненного в виде таблицы, является то, что сумма элементов в каждой ее строке равна нулю.

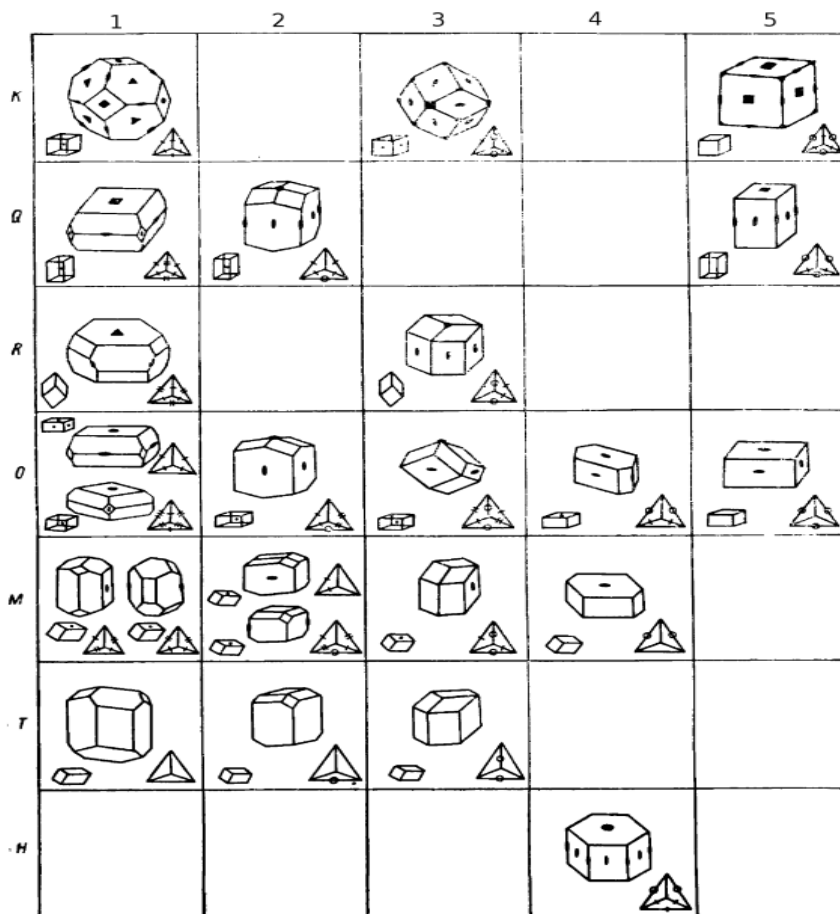


Рис. 1. 24 сорта МДВ [15]

Каждый МДВ как пространственный объект можно охарактеризовать топологией: количеством вершин, ребер, граней и их взаимным расположением. Как было доказано Делоне, в 3-х мерном пространстве существует 5 топологически разных МДВ, все остальные получаются из них путем непрерывного изменения длин ребер и углов между ними. Если объединить симметрию МДВ и их топологию, то получится новая симметрично-топологическая характеристика кристаллической решетки, называемая *сортом*. Всего возможно 24 сорта, которые представлены на рис. 1. В каждом столбце расположены комбинаторно-одинаковые многогранники, в каждой строке – одинаковые по симметрии (голоэдри).

Сорт решетки напрямую связан с ее приведенным репером через попарные скалярные произведения. Пусть  $a, b, c$  – векторы приведенного репера (репера, построенного на трех последовательных минимумах решетки). Введем четвертый вектор  $d = -(a+b+c)$ . Из этих четырех векторов можно составить шесть различных попарных произведений:

$$\left. \begin{aligned} z_1 \equiv g &= (b \cdot c) & z_2 \equiv h &= (a \cdot c) & z_3 \equiv k &= (b \cdot a) \\ z_4 \equiv l &= (a \cdot d) & z_5 \equiv m &= (b \cdot d) & z_6 \equiv n &= (c \cdot d) \end{aligned} \right\} (7)$$

Эти произведения носят названия параметров Зеллинга:

$$(z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6) \equiv (g, h, k, l, m, n).$$

Принадлежность решетки к тому или иному из 24 сортов можно определить на основе анализа ее параметров Зеллинга, которые являются частью матрицы умножения:

$$\begin{matrix} & a & b & c & d \\ a & a^2 & k & h & l \\ b & k & b^2 & g & m \\ c & h & g & c^2 & n \\ d & l & m & n & d^2 \end{matrix} \quad (8)$$

Шесть параметров Зеллинга для удобства записываются на ребрах тетраэдра, построенного на концах векторов  $a, b, c, d$  (рис. 2). Если использовать обычные геометрические обозначения для равенств ребер (параметров) в виде штрихов и добавить специальные обозначения на равенство нулю в виде выколотой точки, то сорт можно записать в удобном компактном представлении, называемом символом Делоне (рис. 3) [19].

Через выражения (7, 8) можно получать символы Зеллинга для произвольно заданных реперов решетки. Как известно, решетку Браве можно задать через бесконечное число неравных друг другу реперов и получить множество соответствующих ей символов Зеллинга. Эта неоднозначность может быть снята путем решения «задачи приведения».

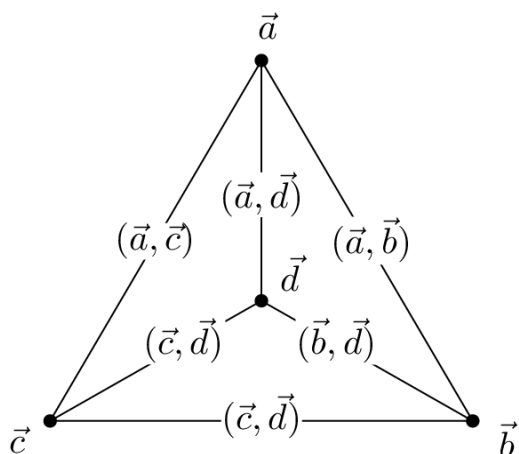


Рис. 2. Размещение шести скалярных произведений на тетраэдре

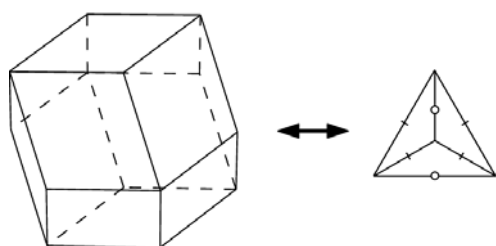


Рис. 3. Символ Делоне, соответствующий сорту КЗ

Делоне предложен следующий алгоритм, который позволяет сопоставить решетке Браве уникальный (нормированный) символ Зеллинга:

а) необходимо вычислить «три последовательных минимума решетки» – другими словами, найти три вектора трансляций  $a, b, c$  минимально возможной длины, таких, что  $V = (a, [b, c]) \neq 0$ ;

б) вычислить символы Зеллинга;

в) в силу того, что в решетке всегда можно найти пару векторов трансляций равной длины ( $|a| = |-a|$  и т. д.), то некоторые из параметров Зеллинга могут оказаться положительными, в таком случае выбирают другой набор  $a', b', c'$  и эту операцию проводят до тех пор, пока не найдут последовательные минимумы, для которых  $z_i < 0$  ( $i = 1, 2, \dots, 6$ ).

Хотя нормированный символ Зеллинга является уникальной характеристикой решетки и напрямую связан с сортом МДВ, его запись является неодно-

значной. Если изменить порядок следования (нумерацию) базисных векторов  $a, b, c$ , то также сменится и нумерация параметров  $\{z_i\}$ , но смысл символа не изменится. Таким образом можно записать 24 эквивалентных наборов символов Зеллинга для одной и той же решетки. Все уникальные наборы символов Зеллинга можно определить с учетом различных ориентаций  $a, b, c$ .

Как уже отмечалось, при нахождении матриц совместимости  $(\Gamma_L | \Gamma_S)$  решеток и подрешеток для сложных кристаллических структур необходимо учитывать схему подчинения сингоний по симметрии (5). Теперь эту схему необходимо записать в обозначениях сортов Делоне (рис. 4).

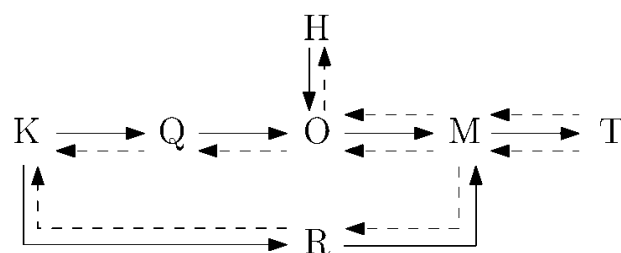


Рис. 4. Схема подчинения сортов Делоне

На рисунке 4 обычными стрелками показаны направления понижения симметрии, которые и отражают схему подчинения сингоний. Пунктирными стрелками показаны направления повышения симметрии. Необходимость «повернуть» схему подчинения сингоний в обратном направлении возникает при поиске высокосимметричных структур, совместимых с низкосимметричными, а также при анализе фазовых переходов с соответствующими изменениями симметрии.

Граф подчинения сортов МДВ по принципу повышения симметрии построен в [3] с использованием следующих соображений. Неравенства, которые записываются на символе Делоне, определяют область допустимых значений для шести параметров Зеллинга. Самым «свободным» символом Делоне является символ для сорта Т1 без ограничений на параметры Зеллинга. Среди его множества допустимых значений найдутся такие, которые будут отвечать символам Делоне для других сортов (рис. 5). В таком случае будем говорить, что из сорта Т1 можно перейти к сорту (символу) Т2, а из Т2 в Т3 соответственно.

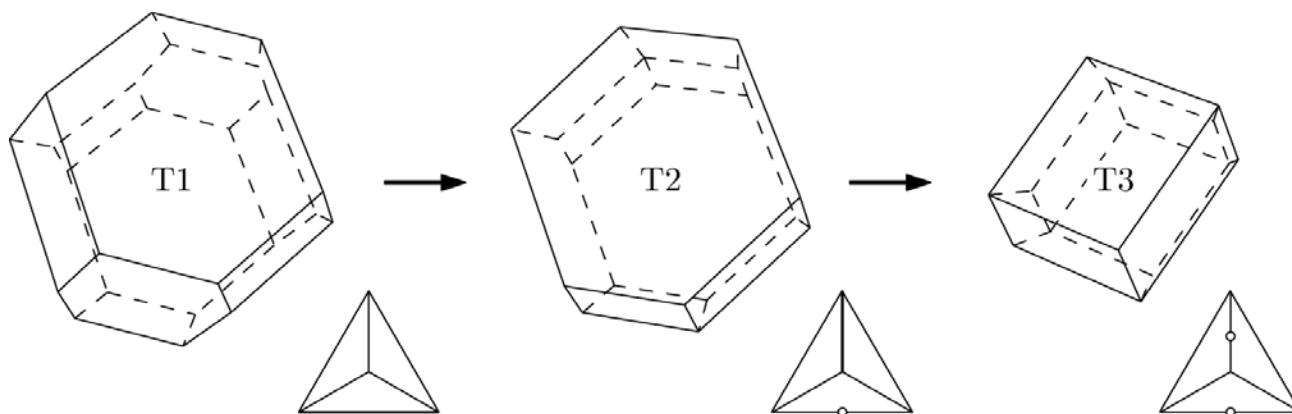


Рис. 5. Среди множества значений сорта T1 есть значения, удовлетворяющие T2; в множестве T2 есть значения T3

Указанные переходы идут в направлении повышения симметрии и здесь можно усмотреть аналогию с подчинением сингоний и пространственных групп, в которых критерием подчинения являются отношения группа-подгруппа – то есть указывается переход от множества с большим числом элементов к множеству с меньшим. То же самое имеет место и в нашем случае, где направление перехода идет от множества без ограничений на параметры к множеству с увеличивающимся числом ограничений.

Очевидно, что сорт T1 содержит в себе все возможные сорта, то есть, непрерывно изменяя параметры Зеллинга на символе Делоне для T1, можно перейти в любой из 24 сортов. Также очевидно, что, выбрав произвольную пару символов Делоне, не всегда можно совершить переход от одного выбранного сорта к другому. Примером такой пары может служить T3-N4: нули на символах расположены топологически по-разному. Чтобы определить возможность перехода между выбранными сортами, нужно записать их соответствующие массивы один над другим и определить переходы между числами. Очевидно, что если число *a* из одного массива переходит в число *b* другого, то все числа *a* должны переходить в *b*. Добавив условие перехода 0 → 0 (ноль может переходить только сам в себя), получим простой

алгоритм проверки совместимости двух сортов. Построив все возможные переходы между сортами (которые, к тому же, будут носить однонаправленный характер), мы получим, выражаясь математически, матрицу смежности для ориентированного графа.

Определим «лишнюю» связь S1→S3 как переход между двумя сортами S1 и S3, который можно осуществить через промежуточный сорт S2. Другими словами, среди множества допустимых значений сорта S1 есть значения, удовлетворяющие сорту S2, а в множестве значений сорта S2 есть значения, принадлежащие сорту S3.

Обозначим текущий граф сортов как G. Поступим следующим образом: найдем все узлы в G, в которые отсутствуют переходы из других узлов. Будем называть такие узлы начальными. Найдем все «не лишние» связи, выходящие из начальных узлов, и добавим их к новому пустому графу G'. Так как в начальные сорта невозможно перейти из других, то исключим их из G, после чего повторим всю операцию для G. В результате будет построен новый граф G', содержащий только «не лишние» связи. В таблице 1 приведены возможные переходы для каждого из сортов, найденные по приведенному алгоритму (для сортов K1, K3, K5 и N4 не существует возможных переходов).

Таблица 1

Возможные переходы для 24 сортов Делоне

	1		2		3	4	5
<b>K</b>	–				–		–
<b>Q</b>	K1, K3		K3				K5
<b>R</b>	K1, K5				K3		
<b>O</b>	Q1, Q2	Q1, O3	O3, Q2		K3	Q5, H4	Q5
<b>M</b>	M22, M3, O11, O12	M22, O11, O4, O2, R1	M3, O2, O4	O3, Q2, Q5	O3, R3	O4, O5	
<b>T</b>	T2, M11, M12		T3, M21, M22, M4		M3, O5		
<b>H</b>						–	

Даже с таким небольшим количеством связей итоговый граф выглядит очень запутанным, поэтому ра-

зобьем его по конечным узлам перехода (рис. 6).

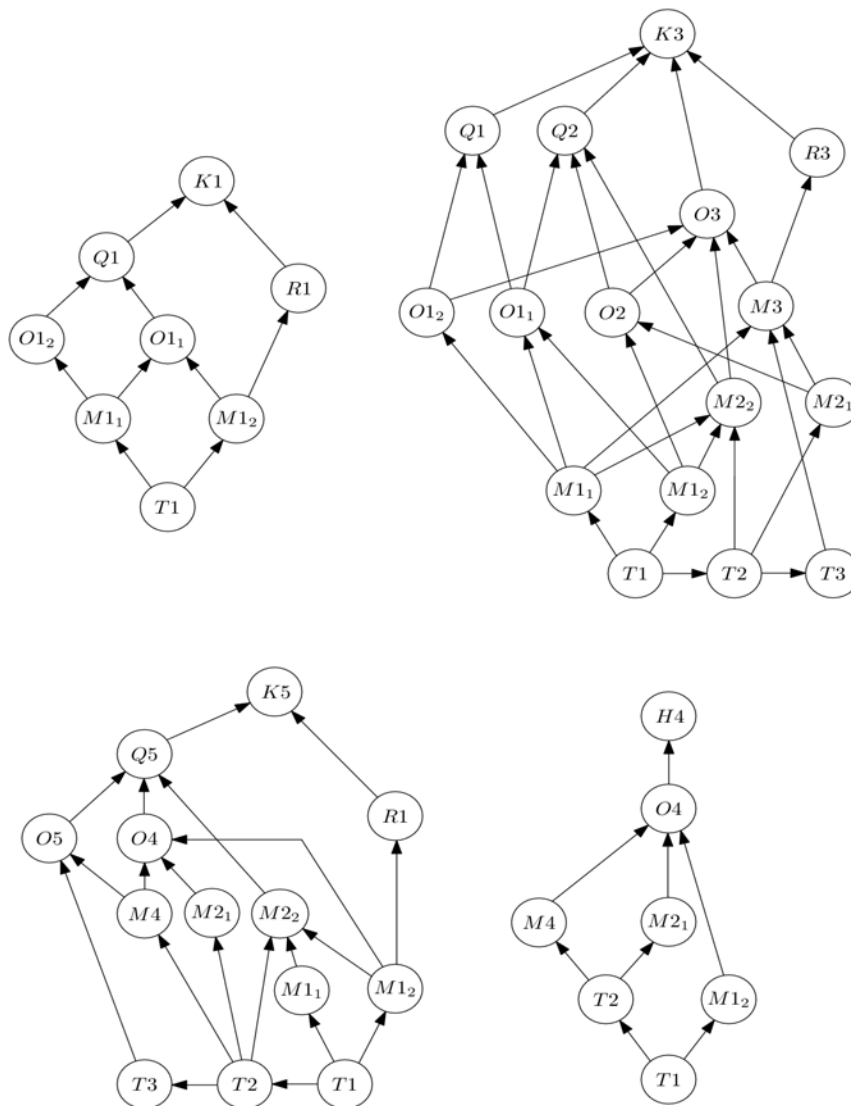


Рис. 6. Итоговый граф, разбитый по конечным узлам переходов (K1, K3, K5, H4)

Результаты, представленные на этом рисунке, могут быть полезны при поиске высокосимметричных структур в низкосимметричных, в частности, при нахождении трансляционно-совместимых подрешеток разного типа Браве в кристаллах сложного состава.

Трансляционная совместимость кристалла и подрешеток обеспечивается целочисленной матрицей  $(\Gamma_L|\Gamma_S)$  в соответствии с соотношением (1). Эти матрицы могут быть найдены из соотношения (4) путем рутинных, однако достаточно трудоемких вычислений. Решения обычно ищутся при условии параллельности осей голоэдрий подрешеток и кристалла.

Для учета более тонкой классификации решеток по Делоне необходимо переписать условие трансляционной совместимости (1) в терминах параметров Зеллинга для базисов  $\mathbf{a}_i(\Gamma_L)$  решетки и  $\mathbf{a}_i(\Gamma_S)$  – подрешетки и связь между параметрами определить с использованием (1). В итоге условие трансляционной совместимости запишется в виде:

$$z_i(\Gamma_L) = \sum_{j=1}^6 z_{ij} z_j(\Gamma_S), \quad (9)$$

где и параметры Зеллинга для решетки и подрешетки соответственно,  $z_{ij}$  – матрица трансляционной совместимости для параметров Зеллинга. Эта матрица выражается через линейные комбинации произведений матричных элементов  $(\Gamma_L|\Gamma_S)_{ij}$ . К уравнениям (9) необходимо еще добавить условия на сорт решетки и подрешетки с условием подчинения сингоний (5) и графа рис. 6. Однако и после добавления этих условий система все еще будет иметь бесконечно много решений для неизвестных  $z_j(\Gamma_S)$  (при заданных кристаллической решетки). Для выделения частного решения добавляется минимизирующая функция. Полученная система уравнений сводится к задаче линейного программирования, удобной для реализации на компьютере [2].



Чтобы количество систем уравнений вида (9) было конечным, необходимо предположить, что решетки с реперами  $\mathbf{a}_i(\Gamma_L)$  и  $\mathbf{a}_i(\Gamma_S)$  относятся к определенным сортам и отношение объемов их элементарных ячеек было невелико. Исключается также случай больших значений  $(\Gamma_L|\Gamma_S)_{ij}$ , что приведет к конечному множеству матриц трансляционной совместимости.

Рассмотрим решетки Браве, которые относятся к трем возможным сортам кубической сингонии. Соответствующие условия на параметры Зеллинга: объемноцентрированная (ОЦК-К1)  $g = h = k = l = m = n < 0$ ; гранецентрированная (ГЦК-К3)  $g = h = k = n < 0, h = m = 0$ ; простая кубическая (ПК-КV)  $g = h = k = 0, l = m = n < 0$ .

Наибольшее количество дополнительных уравнений в задаче линейного программирования оказывается в случае совмещения двух ОЦК решеток. Система будет состоять из 16 уравнений (6 основных, для выполнения условия трансляционной совместимости (9) и 10 дополнительных, учитывающих условия на сорта). Ограничимся значениями  $-3 \leq (\Gamma_L|\Gamma_S)_{ij} \leq 3$  для элементов матрицы трансляционной совместимости. При таких ограни-

чениях получаем  $7^9 = 40353607$  матриц и столько же задач линейного программирования.

Частные решения уравнений искались для случаев разных сочетаний сортов К1, К3, КV кубической сингонии. Тривиальными решениями для сочетаний К1-К1, К3-К3, КV-КV являются МДВ с параллельными осями голоэдрией и целочисленным масштабированием. Однако для этих сочетаний имеются и решения с осями голоэдрией, расположенными под углами друг к другу, которые приведены на рис. 7. Такие решения можно найти только численными методами и весьма непросто получить из (9). МДВ для сочетаний разных сортов кубической сингонии представлены на рис. 8.

Решетки тетрагональной сингонии характеризуются двумя параметрами, в отличие от решеток кубической сингонии, которые можно задавать одним параметром. Таким образом, уравнений в задаче линейного программирования для тетрагональных решеток Браве будет меньше, что приводит к росту возможных решений. В качестве примера рассмотрим взаимные ориентации для двух сортов Q1 и Q2. (Q1):  $g = k = l = n < 0, h = m < 0$ ; (Q2):  $g = k = l = n < 0, h = 0, m < 0$ .

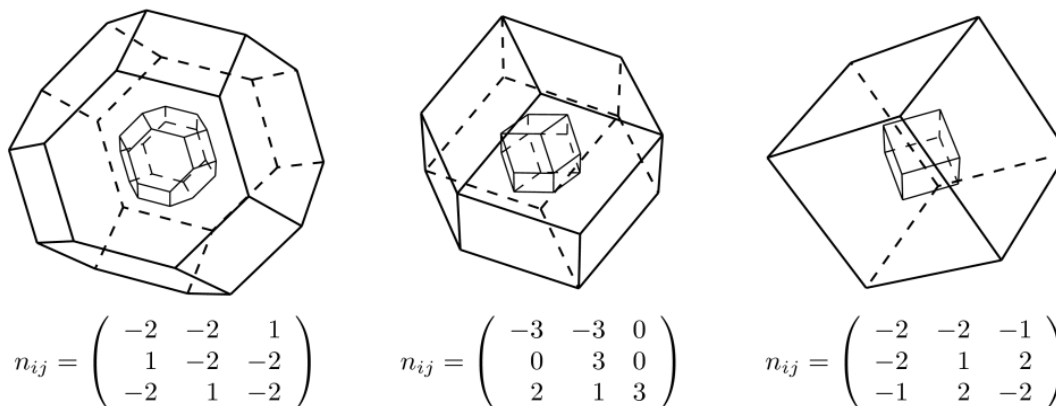


Рис. 7. Трансляционно-совместимые МДВ для сочетаний К1-К1, К3-К3 и КV-КV вместе с матрицами трансляционной совместимости. Оси голоэдрией не параллельны

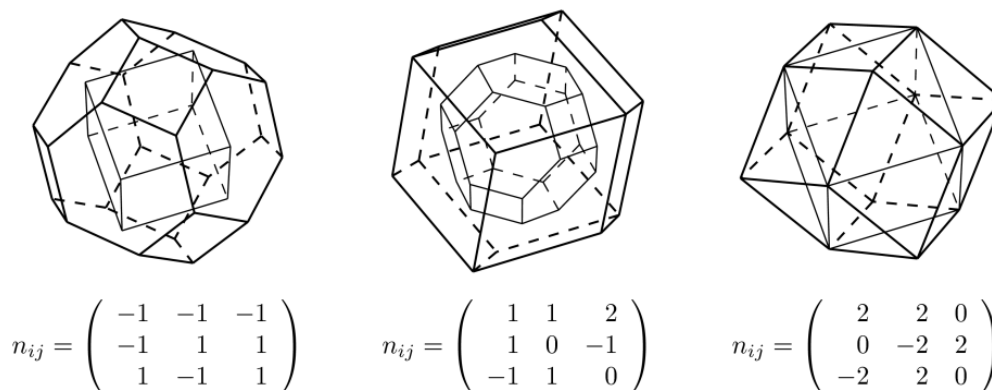


Рис. 8. Трансляционно-совместимые МДВ для сочетаний К1-КV, К3-К1, К3-КV вместе с матрицами трансляционной совместимости. Оси голоэдрией параллельны

Для вышеприведенных ограничений на  $(\Gamma_L|\Gamma_S)_{ij}$  было получено 23 различных решения. Различными считались только те варианты, которые давали такую

взаимную ориентацию МДВ, чтобы ее было невозможно путем поворотов совместить ни с одной из уже

ранее найденных пар. На рис. 9 изображены несколько найденных решений.

Для сокращения записи на рис. 7 – 9 введены обозначения  $(\Gamma_L|\Gamma_S)_{ij} = n_{ij}$ .

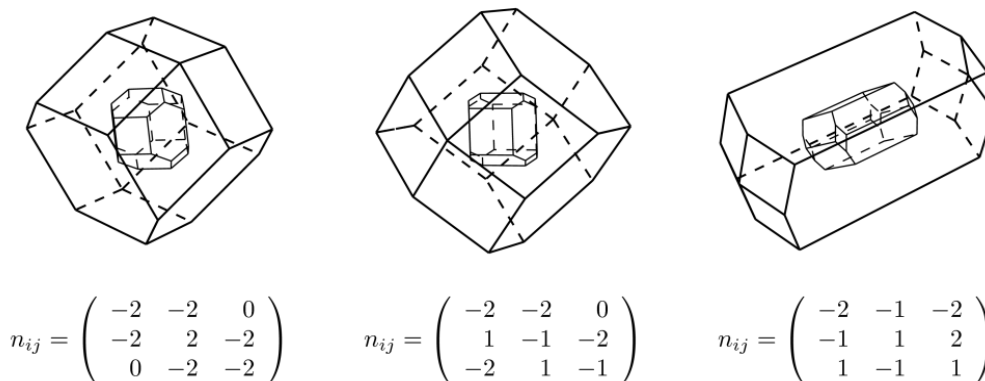


Рис. 9. Трансляционно-совместимые МДВ для QI-QII вместе с матрицами трансляционной совместимости

**3. Псевдосимметрия в кристаллах с высокосимметричными подрешетками.** Термин «псевдосимметрия» применяется в тех случаях, когда речь идет не о точной, а о приближенной симметрии кристаллов, возникающей по разным причинам. Например, псевдосимметрия появляется за счет того, что значительная часть структуры кристалла оказывается инвариантной относительно операций, не входящих в его группу симметрии. Если структура в целом инвариантна относительно пространственной группы  $G_0$ , а ее значительная часть относительно некоторой надгруппы  $G \supset G_0$ , то операции, не входящие в  $G_0$ , но оставляющие инвариантным высокосимметричный фрагмент кристаллической структуры определяют тип псевдосимметрии – трансляционную, поворотную, инверсионную и т. п. Такого рода псевдосимметрия оказывается достаточно распространенной в сложных кристаллических соединениях, составленных из подрешеток различного типа Браве, при условии, что среди них окажутся подрешетки, обладающие более высокой, чем кристаллическая, симметрией. Особенности структуры и физических свойств кристаллов, обладающих таким типом псевдосимметрии, обсуждались нами в работе [4].

К псевдосимметричным принято относить также и кристаллы, представляющие собой слегка искаженные структуры высших симметрий. При этом искажение должно иметь некоторый порог, значение которого определяется условием, что какая-либо физическая величина оказывается чувствительной к наличию псевдосимметрии. Ясно, что величина порога может быть разной, в зависимости от конкретной физической величины, чувствительной к псевдосимметрии. Интересен случай, когда малые искажения высокосимметричной структуры имеют место для какой-либо подрешетки сложной кристаллической структуры. Это приводит к задаче поиска подрешеток в сложных кристаллических соединениях, представляющих собой слабо искаженные симметричные структуры [1].

В качестве примера рассмотрим сложные кристаллические соединения ромбической системы. В этой системе 59 пространственных групп, 4 типа Браве – ромби-

ческая простая  $\Gamma_0$ , ромбическая базоцентрированная  $\Gamma_0^i$  ( $i = a, b, c$ ), ромбическая гранецентрированная  $\Gamma_0^f$  и ромбическая объемноцентрированная  $\Gamma_0^v$ . В ромбическую структуру кристаллизуются многочисленные сложные кристаллические соединения, имеющиеся в современных базах данных, содержащие высокосимметричные подрешетки, в том числе с малыми искажениями, понижающими их симметрию до кристаллической.

Ромбический теллурид индия  $\text{In}_4\text{Te}_3$  используется в качестве материала электроники и оптической записи информации. Группа кристаллов систем In-Se, In-Te привлекательны для исследования процессов образования естественных сверхструктур, одномерного беспорядка, а также радиационной устойчивости.

В  $\text{In}_4\text{Te}_3$  кристаллическая решетка относится к  $\Gamma_0$  с параметрами:  $a = 15.619 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.749 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.445 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; описывается пространственной группой № 58 ( $D_{2h}^{12}$ ). Элементарная ячейка этого соединения показана на рис.10а. (Изоструктурным  $\text{In}_4\text{Te}_3$  является кристалл  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ). Элементарная ячейка имеет 28 атомов: три симметрично неэквивалентных типа атомов теллура, состоящих из 4 атомов Te1, 4 атомов Te2 и 4 Te3; и четыре симметрично неэквивалентных типа атомов индия, в каждом из которых имеется по 4 атома: In1, In2, In3 и In4. То есть в данном случае мы имеем 28 «точных»  $\Gamma_0$  подрешеток (4 Te1, 4 Te2, 4 Te3, 4 In1, 4 In2, 4 In3 и 4 In4) с пространственными периодами, совпадающими с кристаллическими. Если же приблизительно (с погрешностью не более 6 %) переместить все 28 атомов в более симметричные позиции (рис. 10б), то: 1) четыре  $\Gamma_0$  подрешетки Te1 и четыре  $\Gamma_0$  подрешетки Te3 объединятся в четыре  $\Gamma_0^a$  подрешетки; 2) четыре  $\Gamma_0$  подрешетки Te2 объединятся в две  $\Gamma_0^c$  подрешетки; 3) четыре подрешетки In1 объединятся в две  $\Gamma_0^a$  подрешетки; 4) четыре подрешетки In2 объединятся в две  $\Gamma_0^v$  подрешетки; 5) четыре подрешетки In3, аналогично подрешеткам In2, объединятся в две  $\Gamma_0^v$  подрешетки, при этом пространственные периоды всех подрешеток совпадают с кристаллическими; 6) четыре подрешетки In4 по своему типу и пространственным периодам совпадают с кристаллическими.

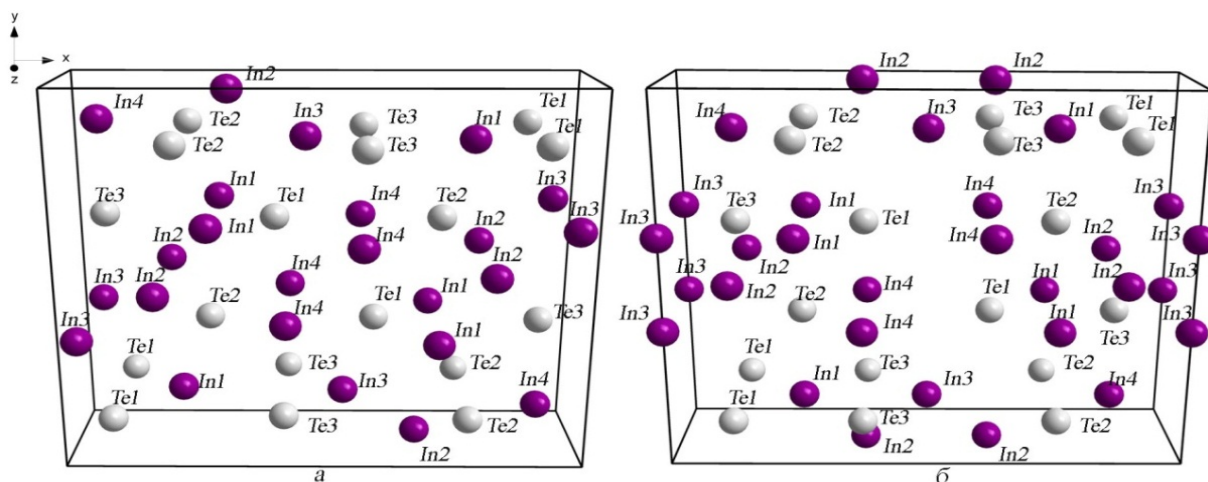


Рис. 10. Элементарная ячейка  $In_4Te_3$ : а) точная, б) приближенная

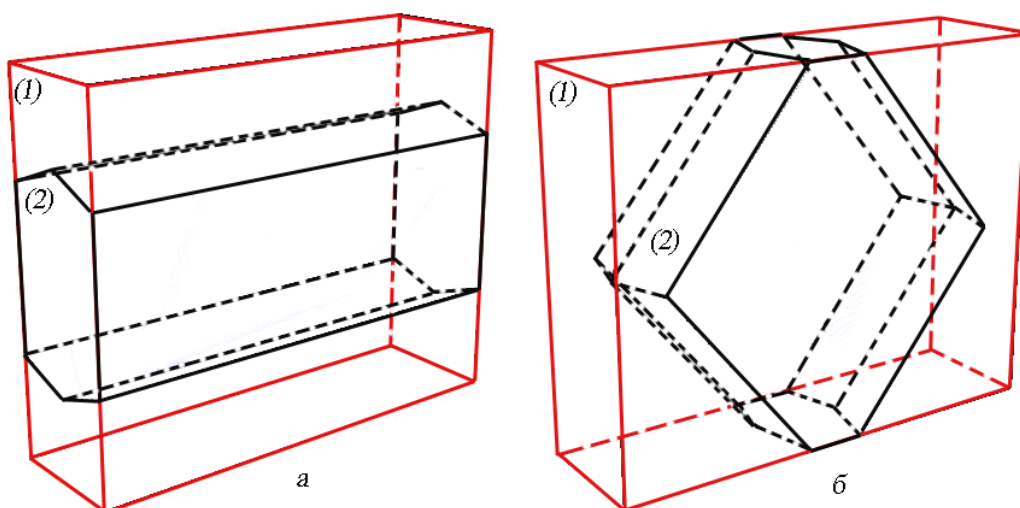


Рис. 11. МДВ  $In_4Te_3$ : а) кристаллической решетки (1) и «приближенных»  $\Gamma_0^a$  подрешеток Te и In1 (2); б) кристаллической решетки (1) и «приближенных»  $\Gamma_0^v$  подрешеток In2, In3 (2)

На рис. 11 представлены МДВ кристалла и подрешеток для кристалла со структурой  $In_4Te_3$ . МДВ кристаллической решетки имеет вид прямоугольного параллелепипеда (на рис. 11 обозначен цифрой 1). МДВ для «приближенных»  $\Gamma_0^a$  подрешеток – прямая призма, имеющая в основании неправильный шестиугольник (2) (на рис. 11 обозначен цифрой 2), а МДВ «приближенных»  $\Gamma_0^v$  подрешеток будет иметь вид «искаженного» усеченного октаэдра (2), при этом объем данных МДВ в 2 раза меньше объема МДВ кристалла.

Описанная подрешеточная структура кристалла  $In_4Te_3$  проявляется в строении его электронного и фононного спектров [1].

Поверхностная протравка серой полупроводников рассматривается в технологии полевых транзисторов со структурой «металл-диэлектрик-полупроводник» как способ протравки, альтернативный окислению поверхностей полупроводников.  $InPS_4$  представляет интерес в связи с его возможным присутствием в тонких пленках, образуемых при поверхностной протравке поверхностей  $InP$ . Подобную ситуацию можно ожидать и в полупро-

водниках ВР и GaP, учитывая наличие легко образуемых сульфидов  $MPS_4$  ( $M = In, Ga, Al, B$ ).

В  $AIPs_4$  кристаллическая решетка относится к  $\Gamma_0c$  параметрами:  $a = 5.61 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.67 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.05 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; описывается ПГ № 16 ( $D_2^1$ ) (рис. 12). Атомы алюминия и фтора расположены таким образом, что две  $\Gamma_0$  подрешетки алюминия  $Al1$  и  $Al2$  объединяются в одну  $\Gamma_0^b$  подрешетку, две  $\Gamma_0$  подрешетки фтора  $P1$  и  $P2$  объединяются в одну  $\Gamma_0^a$  подрешетку, при этом пространственные периоды подрешеток совпадают с кристаллическими. Восемь подрешеток S, сгруппированных в два симметрично неэквивалентных типа, состоящих из 4 атомов S1 и 4 атомов S2, совпадают по своему типу и пространственным периодам с кристаллической решеткой.

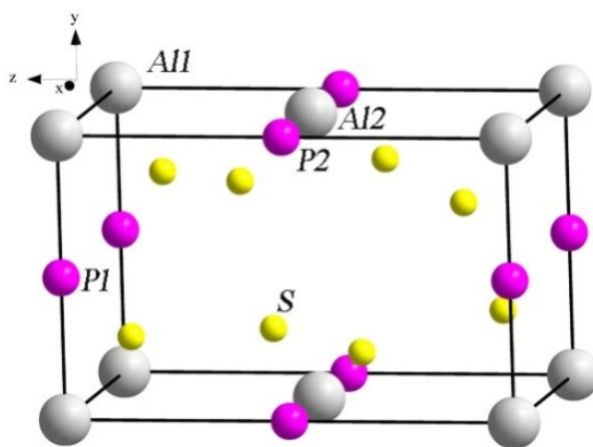


Рис. 12. Элементарная ячейка  $AIPs_4$

На рис. 13 представлены МДВ кристалла и подрешетки для  $AIPs_4$ . В связи с тем, что кристалл имеет структуру  $\Gamma_0$  типа, его МДВ имеет вид прямоугольного параллелепипеда (1). МДВ для  $\Gamma_0^a$  и  $\Gamma_0^b$  подрешеток –

прямая призма, имеющая в основании неправильный шестиугольник (2). Объем МДВ решетки соотносится с объемом МДВ подрешетки как 2:1.

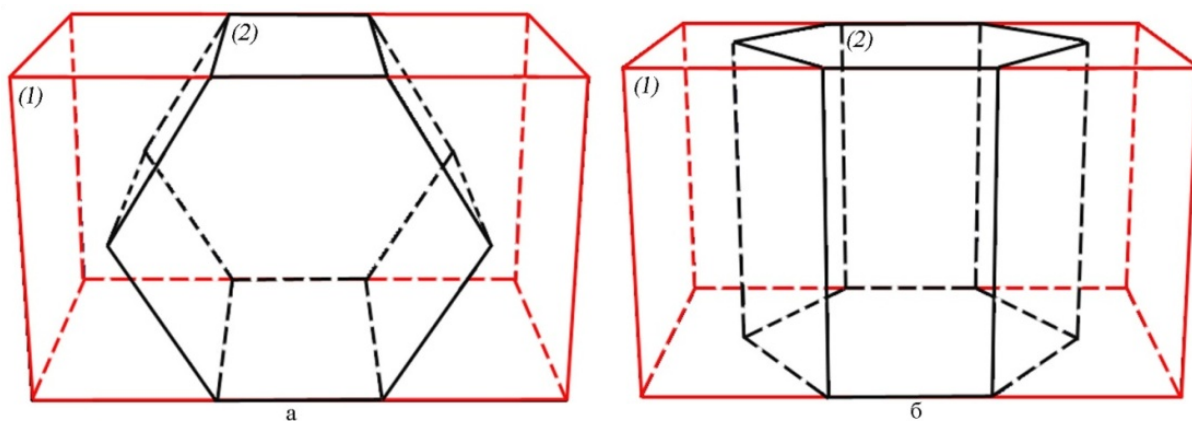


Рис. 13.  $AIPs_4$ : а) МДВ кристаллической решетки  $\Gamma_0$  (1) и «приближенной»  $\Gamma_0^a$  подрешетки P (2); б) МДВ кристаллической решетки  $\Gamma_0$  (1) и «приближенной»  $\Gamma_0^b$  подрешетки Al (2)

Подрешеточный состав кристаллических соединений позволяет интерпретировать и предсказывать строение их спектров элементарных возбуждений в том случае, если парциальный состав спектров в значительной мере определяется вкладом отдельных подрешеток. Наиболее наглядно это определяется в структуре колебательных спектров, которая определяется силами связи между химическими элементами, а также массами этих элементов. Если подрешеточный состав соединения согласовать с характером химической связи (сильно связанные молекулярные комплексы отнести к одной подрешетке, либо организовать «усредненные подрешетки» ковалентно связанных атомов), то структура колебательного спектра будет в основном определяться массами структурных элементов. При наличии в составе соединения химического элемента с массой меньшей масс остальных, колебания этого элемента будут определять строение самых верхних оптических мод; напротив, если какой-либо химический элемент имеет массу, намного превосходящую массы остальных, то его колебания будут преимущественно определять строение акустических ветвей спектра соединения. Если такой хими-

ческий элемент образует высокосимметричную подрешетку соединения, то тогда соответствующие ветви колебательного спектра будут обладать дополнительной симметрией подрешетки (например, получаться путем «свертки» фоновой ветви спектра подрешетки в зону Бриллюэна (ЗБ) кристалла, если подрешетка имеет более высокую трансляционную симметрию, чем кристалл). Например, кристаллы  $InPS_4$  содержат атомы индия, массы которых относятся к массам остальных химических элементов, входящих в состав соединения: In/P как 115/31, In/S как 115/32. Поэтому акустические ветви в фоновом спектре кристалла будут определяться преимущественно колебаниями индия. Топология этих ветвей будет связана с перестройкой ЗБ подрешетки индия в ЗБ кристалла. Такие примеры можно продолжить. Во всех таких случаях можно, не проводя вычислений, предсказать особенности колебательных спектров, если в составе соединения имеются высокосимметричные подрешетки.

Вопрос о физических причинах возникновения псевдосимметрии остается открытым. Из общих соображений появление псевдосимметричных особенностей можно связать, с одной стороны, с усложнени-

ем 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 дополнительная упорядоченность части структуры. Другой вопрос – «неполная упорядоченность» – когда часть структуры оказывается высокосимметричной только при малых смещениях структурных элементов из реальных положений.

Значит, образованию высокосимметричной «что-то мешают». Например, это может быть кооперативный эффект Яна-Теллера, когда точная высокая симметрия подрешетки приводит к вырождению основного состояния, которое снимается при слабом нарушении симметрии. Эти соображения весьма важны при исследовании фазовых переходов, сопровождающихся изменением симметрии кристалла.

### Литература

1. Теория физических и физико-химических свойств кристаллических соединений с различным типом химической связи / под общ. ред. А. С. Поплавного. – Кемерово: КемГУ, 2012. – 400 с.
2. Поплавной, А. С. Построение трансляционно-совместимых многогранников Дирихле-Вороного на основе параметров Зеллинга / А. С. Поплавной, Р. И. Филиппов // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 2. – С. 95 – 99.
3. Поплавной, А. С. Граф подчинения сортов многогранников Дирихле-Вороного по принципу повышения симметрии / А. С. Поплавной, Р. И. Филиппов // Вестник Московского университета. – Серия 3: Астрономия. Физика. – 2011. – № 6. – С. 86 – 89.
4. Поплавной, А. С. Псевдосимметрия в кристаллических соединениях с высокосимметричными подрешетками / А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 99 – 103.
5. Поплавной, А. С. Подрешетки в кристаллах / А. С. Поплавной, А. В. Силинин // Кристаллография. – 2005. – Т. 50. – № 5. – С. 782 – 787.
6. База данных Inorganic Crystal Structure Database. – Режим доступа: <http://www.fiz-karlsruhe.de/ecid/Internet/en/DB/icsd/>
7. Журавлев, Ю. Н. Роль подрешеток в формировании химической связи преимущественно ионных кристаллов / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 860 – 866.
8. Журавлев, Ю. Н. Роль подрешеток в формировании химической связи ионно-молекулярных кристаллов / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 1056 – 1063.
9. Басалаев, Ю. М. Роль подрешеток в формировании химической связи ионно-ковалентных кристаллов / Ю. М. Басалаев, А. С. Поплавной // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 93 – 94.
10. Журавлев, Ю. Н. Распределение валентной электронной плотности в преимущественно ионных кристаллах с различающимися подрешетками Браве / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 37 – 40.
11. Журавлев, Ю. Н. Роль подрешеток в формировании электронной плотности в нитридах металлов / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // Кристаллография. – 2002. – Т. 47. – № 5. – С. 810 – 813.
12. Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в оксидах и сульфидах щелочно-земельных металлов / Ю. М. Басалаев [и др.] // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 826 – 829.
13. Кособуцкий, А. В. Моделирование зонных спектров сложных кристаллов в базе состояний их подрешеток / А. В. Кособуцкий, А. С. Поплавной // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 7. – С. 81 – 86.
14. Делоне, Б. М. Теория Браве и ее обобщения на n-мерные решетки / Б. М. Делоне, Р. В. Галлиулин, М. И. Штогрин // В кн.: Браве. О. Избранные труды. Кристаллографические этюды. – Л., 1974. – С. 309 – 415.
15. Галиулин, Р. В. Комбинаторно-симметричная классификация первых зон Бриллюэна / Р. В. Галиулин // Кристаллография. – 1984. – Т. 29. – № 4. – С. 638 – 642.

### Информация об авторе:

**Поплавной Анатолий Степанович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики КемГУ, 8(3842)58-31-95, [popl@kemsu.ru](mailto:popl@kemsu.ru).

**Anatoly S. Poplavnoy** – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Department of Theoretical Physics, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 10.02.2014 г.