# Псевдосимметрия в триклинных структурах элементоорганических кристаллов, претерпевающих фазовый переход второго рода

***Дрожилкин П.Д.***

*Аспирант*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*

*Физический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail:* *pddrozhilkin@yandex.ru*

В 1937 г. Л.Д. Ландау выдвинул идею об описании фазовых переходов 2-го рода искажением симметрии физической системы, характеризующимся перестроением из диссимметричной фазы в симметричную. Группа симметрии *T*, описывающая диссимметричную фазу, и группа *G*, описывающая симметричную фазу, соотносятся как «группа-подгруппа» *T* ⸦ *G*. В качестве количественной характеристики, описывающей искажение симметричной фазы по отношению к диссимметричной, был введен параметр порядка [1].

В работе [2] было предложено использовать в качестве параметра порядка модифицированную величину – степень инвариантности электронной плотности кристалла относительно оператора . Данная величина количественно характеризует степень симметричности электронной плотности модификации с симметрией *T* =  относительно операторов симметрии группы *G* = (*n < m*) и рассчитывается отдельно для каждого оператора. Величина степени инвариантности определяется функционалом вида

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

где – оператор симметрии надгруппы G (), V – объем элементарной ячейки, по которому вычисляется интеграл в (1). Величина принимает значения от 1 до 0, причем 1 характеризует полную инвариантность электронной плотности относительно оператора .

Объектами исследования являлись триклинные атомные структуры кристаллов, опубликованные в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2023) [3]. Были отобраны записи с полной структурной информацией: параметры ячейки, координаты атомов, пространственная группа симметрии. Записи, содержащие ошибки: несоответствие группы симметрии в записи CCDC и литературе, наличие разупорядоченности; отбрасывались. Фазовые переходы рассматривались также в рамках триклинной сингонии.

На первом этапе анализа использовались 2 критерия отбора структур. Первый критерий – одновеременное наличие ключевых слов “phase” и “transition” в литературном источнике (рассматривались работы только на английском языке), к которому относились депонированные структуры, или же прямое указание наличия фазового перехода в записи банка данных. Второй критерий – близость величин параметров ячеек для записей одной структуры (отклонение не более 10% от среднего значения для всех записей). Второй этап анализа заключался в изучении литературных данных и отборе тех структур, для которых было указано наличие фазового перехода второго рода, или же механизм и род перехода не изучался.

Из 318922 проанализированных записей триклинных структур, представленных в CCDC, только 12 удовлетворили всем критериям поиска. Все 12 записей описывали 4 структуры, из которых только в двух (RIDFOA, CAZLAR) был обнаружен структурный переход 2-го рода [4, 5], в структуре WANJAA сообщается о смешанном характере перехода [6], а в YOZZAQ подробно механизм фазового перехода подробно не изучался [7].

Структурный фазовый переход, проходящий в рамках триклинной сингонии, как правило, будет сопровождаться появлением новых трансляций или кратным увеличением длины уже имеющихся трансляций. Трансформация атомной структуры в процессе фазового перехода второго рода может сопровождаться возникновением новых центров инверсии. Таким образом, поиск псевдосимметрии в таких кристаллах целесообразно проводить относительно операций трансляции и инверсии.

Поиск псевдосимметрии и вычисление (1) проводился в программе PseudoSymmetry Studio из пакета программ PseudoSymmetry [8]. По результатам анализа в рамках данных критериев поиска обнаружены структурные фазовые переходы, сопровождающиеся только появлением центра инверсии. Трансляционных переходов обнаружено не было. Результаты расчета степени инвариантности электронной плотности относительно инверсии приведены в табл. 1.

|  |
| --- |
| Таблица 1. Результаты расчета степени инвариантности электронной плотности относительно операции инверсии |
| Refcode CCDC | Хим. формула | Tперехода, K |  |  |
| RIDFOA | C9H7INO2 | 269 | 0.978(1) | 0.989(1) |
| CAZLAR | C6H2Br2OS2 | 53 | 0.912(1) | 0.955(1) |
| WANJAA | C6H21BiBr6N6 | 98/127 | 0.484(1) | 0.696(1) |
| YOZZAQ | C6H4ClNO2 | 433 | 0.588(1) | 0.767(1) |

Величина приближенно равна доле электронной плотности, инвариантной относительно рассматриваемого оператора . Согласно табл. 1 для структур, претерпевающих структурный фазовый переход 2-го рода, доля электронной плотности, инвариантной относительно операторов подгруппы группы симметрии дисимметричной фазы высока и близка к единице.

**Литература**

1. *Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ, 1937, Т. 7, С.1–19
2. *Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н.* // Кристаллография. 1988. 33. №3. С.759
3. *Allen F. H.* // Acta. Cryst. B., 2002, V. 58, P. 380–388
4. *Horiuchi S., Kimai R., Tokura Y.* // Angewandte Chemie. 2007. V. 46. No. 19. P. 3497–3501,
5. *Garcia P., Dahaoui S., Fertey P*. // Phys. Rev. B. 2005. V.72. P. 10411501-10411510,
6. *Takahashi Y., Nakao H., Kumai R., et. al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 502 (012036). P. 1-5,
7. *Mencel K., Kinzhybalo V., Jakubas R., et. al.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. P. 8591–8601
8. *Long S., Zhou P., Parkin S. et. al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 2389-2397
9. *Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.* // Кристаллография. 2014, Т. 59, № 1, с 151–153