

На правах рукописи

УДК 578.73



ДУДКА АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ
МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ТОЧНЫХ И ВОСПРОИЗВОДИМЫХ
СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗ ДИФРАКЦИОННЫХ
ДАННЫХ**

Специальность 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук

Е.Л. Белоконева

доктор физико-математических наук,
профессор В.В. Ключковская

доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН В.Л. Аксенов

Ведущая организация: Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

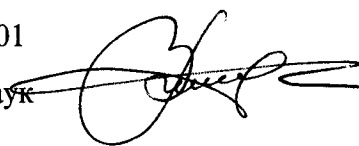
Защита диссертации состоится « ___ » _____ 2012 г. в ___ час. ___ мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им.
А.В. Шубникова Российской академии наук по адресу: 119333, г. Москва,
Ленинский проспект, 59, конференц-зал.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.114.01

кандидат физико-математических наук



В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Для установления закономерных связей между химическим составом, атомным строением и физическими свойствами кристаллов требуется получение относительно точных и воспроизводимых результатов по их атомному строению. Особенно это актуально для кристаллов, допированных примесными атомами, т.к. допирование даже в малых количествах может заметно влиять на физические свойства кристаллов. Понимание связей состав-структура-свойства открывает переход от феноменологической к микроскопической теории свойств кристаллов, создание которой является фундаментальной задачей физики твердого тела. Химия получает возможности при синтезе кристаллов с требуемыми свойствами перейти от затратного метода проб и ошибок к целенаправленному управлению свойствами кристаллов путем изоморфных замещений. Минералогия может использовать знание об изоморфных замещениях для поиска редких элементов, которые не имеют собственных минералов. Зависимости состав-структура-свойства важны для материаловедения. И, разумеется, развитие способов получения достоверных структурных результатов по дифракционным данным актуально для метрологии.

Структурный анализ кристаллов занимает принципиально важное место в установлении указанных выше закономерных связей. Дифракционные методы - это наиболее информативные методы изучения атомного строения кристаллов. В структурных исследованиях, как известно, используются различные виды излучений: рентген, нейтроны, электроны [1]. Вычисления по данным взаимодействия излучения с кристаллическим веществом приводят к структурным результатам определенной точности, которые включают не только геометрическую модель атомной структуры исследуемого кристалла, но и такие его характеристики, как параметры теплового движения атомов и распределение валентных электронов в молекулах и кристаллах. Актуальность получения таких результатов очевидна.

Общий подход к изучению взаимосвязи строения кристаллов и их физических и химических свойств базируется на анализе характеристик электронной (зарядовой) плотности [2]. Расчет микроскопических свойств [3] атомов основан на моделировании электронной плотности [4,5] и ее топологическом анализе [6]. Два основных момента - достоверность экспериментальных данных и адекватность моделирования электронной плотности - определяют возможности установления

связей атомного строения кристаллов с их физическими свойствами. В этой связи можно выделить **три проблемы прецизионного структурного анализа**, разработка которых крайне необходима.

1) **Какова должна быть относительная точность результатов** исследования, чтобы была оправдана применяемая на практике замена экспериментальной динамической электронной плотности на модельную статическую? В конечном счете, эта точность характеризуется степенью совпадения экспериментальных и вычисленных модулей структурных амплитуд, т.е. *R*-фактором.

2) Оптимальным для установления связей состав-структура-свойства является исследование не одного, а серии кристаллов с разным количеством изоморфно замещающего атома. Далее нужно обнаружить структурные различия в исследованных образцах и обосновать вывод о взаимосвязи этих различий и изучаемого свойства. Ясно, такой вывод имеет смысл только в том случае, когда для повторных измерений полной дифракционной картины от одного образца мы получаем воспроизводимые структурные результаты. К сожалению, **недостаток воспроизводимости структурных результатов** подтверждается отчетами Международного союза кристаллографов [7,8] и индивидуальными исследованиями.

3) В качестве отдельной **проблемы** следует выделить **исследование нестехиометрических кристаллов**. Хорошо известно, что величина рассеяния от атомной позиции, заселенной атомами двух или более сортов, определяется тремя основными факторами: неизвестным в данном случае общим числом электронов в окрестностях атомной позиции, размытием электронного облака из-за теплового движения атомов и перераспределением валентных электронов из-за вступления атомов в химическую связь. Параметры указанных эффектов коррелируют, и достоверное решение получить затруднительно.

Указанные проблемы - следствие современного подхода к структурному исследованию. С одной стороны, упрощение общей динамической теории, разложение выражения для структурного фактора по отдельным функциям, дает выражение для вычисляемой величины, без чего исследование невозможно. С другой, это приводит к тому, что взаимосвязь процессов «единого прежде» явления дифракции переходит в корреляции между параметрами модели. Модель получают уточнением параметров по единственному набору данных методом наименьших

квадратов, необходимые условия применения которого, чаще всего, не выполняются. Поэтому, при проведении независимых повторных экспериментов для уточнения структуры одного и того же кристалла, получаемые решения различаются.

Таким образом, создание подхода для получения относительно точных и воспроизводимых результатов в исследованиях структуры кристаллов, включая нестехиометрические, является актуальной задачей структурного анализа. Только такие результаты являются надежной основой при установлении закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллов.

Цель работы. Диссертационная работа посвящена разработке методов структурного анализа кристаллов для получения воспроизводимых результатов высокой относительной точности. Подход основан на сопоставлении измерений, полученных в разных экспериментальных условиях, в том числе от одного образца кристалла. При этом, чем шире разнообразие условий экспериментов, тем больше новой информации вовлекается в исследование, и тем более достоверные результаты ожидаются. Разработанные методические подходы реализованы в созданном пакете программ, названном **ASTRA**, в котором на основе межэкспериментального сравнения учитываются и уточняются различные аспекты процесса дифракции. Сюда входят характеристики дифрактометров и используемого излучения; форма, размеры, доменное строение и элементный состав образцов; аномальное рассеяние; тепловое движение атомов; перераспределение валентных электронов при вступлении атомов в химические связи; учет особенности дифракции нейтронов и электронов с акцентом, в последнем случае, на оценку многоволновых эффектов и т.д.

Методики и программы были разработаны и использованы для структурных уточнений ряда семейств кристаллов с полезными физическими свойствами. Серия кристаллов семейства лангасита с многочисленными изоморфными замещениями атомов рассмотрена наиболее детально и с акцентом на анализ структурных причин пьезоэлектрических свойств кристаллов. Значительное внимание уделено поиску количества допирующих атомов циркония в кристаллах титанил-фосфата рубидия и построению концентрационной зависимости некоторых нелинейных оптических характеристик этих кристаллов. Преимущества методик также демонстрируются при исследовании структур других кристаллов.

Научная новизна работы. На базе нового подхода к структурному анализу разработаны, реализованы в виде комплекса программ и использованы в структурных определениях методы, относящиеся практически ко всем разделам обработки дифракционных данных и уточнения структуры кристаллов. Это позволило получить заметно более точные и воспроизводимые результаты при исследовании атомной структуры кристаллов по дифракционным данным. Наиболее важными среди них являются: **1)** метод межэкспериментальной минимизации предложен как основа нового подхода к исследованию. Классическое сравнение экспериментальных и модельных данных дополнено сопоставлением дифракционных измерений, полученных в разных условиях; **2)** методы определения заселенностей смешанных атомных позиций в нецентросимметричных кристаллах с использованием эффекта аномального рассеяния путем сравнения интенсивностей фриделевых рефлексов; **3)** методы построения калибровочных моделей дифрактометра с двумерным CCD-детектором с последующим шкалированием интенсивностей; **4)** метод учета вклада излучения с половинной длиной волны в интенсивности основных рефлексов при измерениях на дифрактометрах с двумерным детектором; **5)** методы первичной редукции данных (оптимизация сбора данных; профильный анализ рефлексов; коррекция на тепловое диффузное рассеяние, коррекция на поглощение излучения образцами различной формы, усреднение эквивалентных рефлексов и оценка точности измерений); **6)** метод описания статической электронной плотности с помощью расширенной мультипольной модели до восьмого порядка; **7)** уточнен структурный механизм образования пьезоэлектричества в кристаллах семейства лангасита.

Таким образом, в результате выполненной работы заложено и развито научное направление: структурный анализ методом межэкспериментальной минимизации для получения воспроизводимых структурных результатов высокой относительной точности. Экспериментальной основой метода является использование и сопоставление интенсивностей дифракционных отражений, полученных в разных экспериментальных условиях.

Практическая значимость работы. Разработанные методы повышают относительную точность и воспроизводимость результатов исследования строения кристаллов. Метод межэкспериментальной минимизации позволяет использовать в уточнении структуры кристалла более надежные экспериментальные данные и

достоверно получать тонкие детали кристаллического строения по сравнению с используемым в настоящее время подходом. Этот метод является более затратным по длительности проведения экспериментов, но он существенно повышает достоверность результатов структурного исследования. Более того, метод межэкспериментальной минимизации может быть использован в других областях физики. Возвращаясь к структурному анализу, подчеркнем, что разработанный метод дает возможность уточнения заселенностей смешанных атомных позиций в нецентросимметричных кристаллах с использованием эффекта аномального рассеяния. Это позволяет перейти к изучению распределения электронной плотности в практически важных классах ацентричных нестехиометрических кристаллов. Метод построения калибровочных моделей экспериментальных установок (CCD-дифрактометров) прост и практичен, он может найти широкое применение. Детально исследованные в диссертации кристаллы семейства лангасита применяются в устройствах на поверхностных и объемных акустических волнах и в других электронных устройствах, кристаллы с магнитными катионами являются мультиферроиками. Установление закономерных связей между атомным строением и физическими свойствами этих кристаллов открывает путь управления этими свойствами методом изоморфных замещений.

На защиту выносятся следующие положения:

1) Получение воспроизводимых параметров атомного строения кристаллов при повышении их относительной точности методом межэкспериментальной минимизации.

2) Коррекция данных, измеренных на дифрактометре с двумерным CCD-детектором: (а) построение калибровочной модели дифрактометра методом межэкспериментальной минимизации; (б) учет вклада излучения с половинной длиной волны в интенсивности основных рефлексов и (в) уточнение параметров, определяющих поглощение излучения в образце.

3) Описание статической электронной плотности в кристаллах с помощью расширенной мультипольной модели до восьмого порядка.

4) Метод и результаты уточнения заселенностей смешанных атомных позиций в ацентричных кристаллах с использованием эффекта аномального рассеяния путем сравнения интенсивностей рефлексов, составляющих фриделевы пары.

5) Результаты прецизионных рентгенодифракционных исследований структуры монокристаллов семейства лангасита: $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и роль отдельных атомов в формировании пьезосвойств этих кристаллов.

Апробация работы. Основные результаты работы изложены в 13-ти докладах на I - VIII Нац. конф. по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РНСЭ) (Дубна-1997, Москва-1999, 2001, 2003, 2005, 2007, 2009, 2011); они докладывались на XXX чтениях им. Н.В.Белова, Н.Новгород, 2011; на конф. Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях (ММПЧН), Москва, 2008; на конф. Electron Microscopy and Multiscale Materials Modelling, Moscow, Sep. 3-7, 2007; на XXI Российской конф. по электронной микроскопии, Черноголовка, 5-9 июня 2006; на XVI Собрании по использованию нейтронов в исследовании конденсированного состояния (РНИКС-99), 1999, г. Обнинск; на XII European Crystallographic Meeting, 1989, Moscow, Aug. 20-29; на XI Собрании по координации научно-исследовательских работ, выполненных с использованием исследовательских реакторов, 1987, Обнинск. Сделано 7 докладов на конкурсах научных работ Института кристаллографии РАН (1985, 1987, 1998, 1999, 2003, 2007, 2010 гг.).

Публикации. Основные результаты исследований изложены в 57 публикациях (36 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 21 тезис докладов на конференциях).

Личный вклад автора. Все новые теоретические и методические результаты, в частности, основная формула для целевой функции программы уточнения, получены лично автором. Основные результаты по созданию нового подхода к структурному анализу кристаллов изложены в 13 статьях, в которых диссертант является единственным автором, в том числе в 5 статьях, опубликованных в изданиях Международного союза кристаллографов. Некоторые представленные методы структурного анализа разработаны благодаря дискуссиям с А.А. Лошмановым и М.Х. Рабадановым. Основная часть программных разработок выполнена лично автором при консультациях с коллегами по Институту кристаллографии Н.Б. Болотиной и В.Н. Молчановым. Большая часть рентгенодифракционных экспериментальных

данных получена лично автором. Ряд структурных исследований автор выполнил в сотрудничестве с коллегами Б.А.Максимовым, О.А.Алексеевой и И.А.Вериним.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, пяти глав, заключения и списка литературы, изложена на 290 страницах и включает 48 рисунков и 18 таблиц и список литературы из 426 наименований. Работа выполнена в лаборатории рентгеноструктурного анализа в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН в соответствии с планом научных работ лаборатории.

Благодарности. Автор благодарен коллегам за поддержку: Авилову А.С., Болотиной Н.Б., Верину И.А., Лепешову Г.Г., Лошманову А.А., Максимову Б.А., Миллю Б.В., Молчанову В.Н., Рабаданову М.Х., Симонову В.И., Шалдину Ю.В., Щедрину Б.М..

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и содержание поставленных задач, а также способы их решения. Показана научная новизна и практическая значимость результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту и содержание работы по главам.

ГЛАВА 1. Современные методы уточнения структурных параметров кристаллов по дифракционным данным (литературный обзор)

На основании анализа литературных данных описаны методы и проблемы уточнения атомного строения монокристаллов в структурных исследованиях. Рассмотрены критерии качества результатов структурного анализа: относительная точность и воспроизводимость и указано на практическое отсутствие последней в современных исследованиях. Обсуждены методы первичной редукции экспериментальных данных и особенности методов уточнения структурной модели по дифракционным данным. В структурном анализе число измеренных структурных амплитуд превышает число уточняемых параметров, и наиболее часто для уточнения используется метод наименьших квадратов [9], который предложен около 1800 года Лежандром и Гауссом. Пусть измерены брэгговские отражения, $F_{obs\ i}$ с весами w_i ($i=1..n$). Им соответствуют дифференцируемые модельные функции $F_{calc\ i}$, зависящие от структурных параметров \mathbf{p}_{str} . Варьируя параметры \mathbf{p}_{str} , получают значения $F_{calc\ i}$, удовлетворяющие условию:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left[F_{obs\ i}^2 - F_{calc\ i}^2(\mathbf{p}_{str}) \right]^2 \rightarrow \min. \quad (1)$$

Задача минимизации (1) решается в программе уточнения атомной структуры. Метод наименьших квадратов может быть заменен на другие методы минимизации, например, метод максимума энтропии [10], но это не меняет принципиальной особенности традиционного исследования – всегда минимизируют различие между получаемыми по модели и экспериментальными данными.

Измеренные интегральные интенсивности, кроме брэгговской составляющей рассеяния, которая только одна используется в (1), содержат вклады многочисленных сопутствующих эффектов. В кинематическом приближении эти вклады записываются как независимые поправки к брэгговским компонентам:

$$I_{obs} \propto \mathbf{g}(\mathbf{p}_{red}) \times F_{obs}^2 \propto (Lp) \times (1 + \sum \alpha) \times \mathbf{A} \times \mathbf{K}_{scale} \times \mathbf{E}_{ext} \times F_{obs}^2 + \mathbf{M} + \varepsilon, \quad (2)$$

где \mathbf{p}_{red} - редуционные параметры (параметры прибора и параметры, характеризующие образец); Lp - поправка Лоренца и на поляризацию излучения; \mathbf{A} - поправка на поглощение излучения; α - поправка на тепловое диффузное рассеяние; \mathbf{K}_{scale} – шкальный фактор; \mathbf{E}_{ext} - поправка на эффект экстинкции; \mathbf{M} - поправка на эффект многократной дифракции; ε - ошибки. Символы большинства поправок выделены жирным шрифтом, чтобы подчеркнуть их анизотропный характер, т.е. величины таких поправок будут разными для одного и того же рефлекса повторно измеренного при разных значениях азимутального угла (типичная ситуация для измерений на CCD-детекторе). Приведены конкретные выражения для перечисленных функций и поправок, т.к. далее в работе они будут модифицированы и реализованы программно.

Часть редуционных параметров известна из дополнительных опытов. Например, можно измерить размеры образца под микроскопом для проведения коррекции на поглощение или измерить упругие константы кристалла для коррекции на тепловое диффузное рассеяние. Нетрудно показать, что точность определения таких параметров явно не достаточна для получения воспроизводимых структурных результатов, необходимых при изучении структурной обусловленности физических свойств кристаллов. Тем не менее, часть поправок, перечисленных в (2), фиксировать

можно. Но другая часть (параметры экстинкции, функция влияния прибора,..) - неизвестны, и их уточняют **совместно** со структурными параметрами в (1). Первое, - фиксированная коррекция по неточным редуцированным параметрам искажает оценку брэгговской компоненты рассеяния и предопределяет последующее искажение структурных параметров. Второе, - совместное уточнение коррелирующих структурных и редуцированных параметров в (1) также приводит к их взаимному искажению. Обе методики, а также приближенный характер кинематической теории приводят к тому, что в обычном исследовании всегда существует систематическое рассогласование между модельными и экспериментальными данными, специфическое для экспериментальной ситуации. Следствием является нарушение воспроизводимости результатов при проведении повторных независимых экспериментов даже на одном образце, т.е. задача уточнения структуры кристалла относится по Тихонову [11] к некорректно поставленным.

С физической точки зрения явление дифракции излучения на кристалле - это единый процесс, состоящий в перераспределении в пространстве энергии падающего пучка. Причиной перераспределения является ряд взаимодействующих процессов, которые описываются системой дифференциальных уравнений (динамическое приближение [12]). Для проверки теории и для ее практического использования получают выражение, соответствующее величине, которая может быть измерена в эксперименте (кинематическое приближение). Для этого используют разложение структурного фактора по отдельным функциям (2), что приводит к корреляции параметров указанных функций. Иногда в физике в аналогичных ситуациях оставляют обменно-корреляционные члены, тогда именно они являются наименее надежно определяемыми компонентами (пример, приближения теории функционала плотности). Таким образом, проблема корреляции параметров, при уточнении их по экспериментальным данным, неизбежна и имеет фундаментальные причины. И ее решение, как показано в следующей главе, требует изменения подхода к исследованию. В главе 1 показана необходимость повышения точности и воспроизводимости результатов структурных исследований для установления надежных связей состав-структура-свойства кристаллов в конкретных случаях. Особое внимание уделено характеристике дополнительных проблем структурных исследований разупорядоченных кристаллов.

ГЛАВА 2. Метод межэкспериментальной минимизации как основа разработанного подхода к структурному анализу кристаллов

2.1. (А) Получение достоверных результатов базируется на сопоставлении экспериментальных данных, измеренных в разных условиях и поэтому содержащих разную информацию, и на способности разработанного алгоритма извлечь объективную информацию о структуре кристалла (метод межэкспериментальной минимизации). В кинематическом приближении (2) интегральная интенсивность, измеренная в эксперименте 1 равна $I_1 = g_1(\mathbf{p}_{red\ 1}) \cdot F^2_1(\mathbf{p}_{str\ 1})$, а во втором – $I_2 = g_2(\mathbf{p}_{red\ 2}) \cdot F^2_2(\mathbf{p}_{str\ 2})$. Для простоты рассмотрены только два независимых эксперимента. Функции g учитывают вклад прибора и образца и зависят от редуцированных параметров (шкальный фактор, поправка на экстинкцию и т.п.). F^2 – брегговская компонента рассеяния, вклад атомной структуры. Для каждого эксперимента выделим вклады от структуры кристалла (редуцированные интенсивности): $F^2_1 = I_1 / g_1$ и $F^2_2 = I_2 / g_2$. Если структура одна и та же (т.е. $\mathbf{p}_{str\ 1} = \mathbf{p}_{str\ 2}$), то $F_1 \approx F_2$, т.е. $I_1 / g_1 \approx I_2 / g_2$.

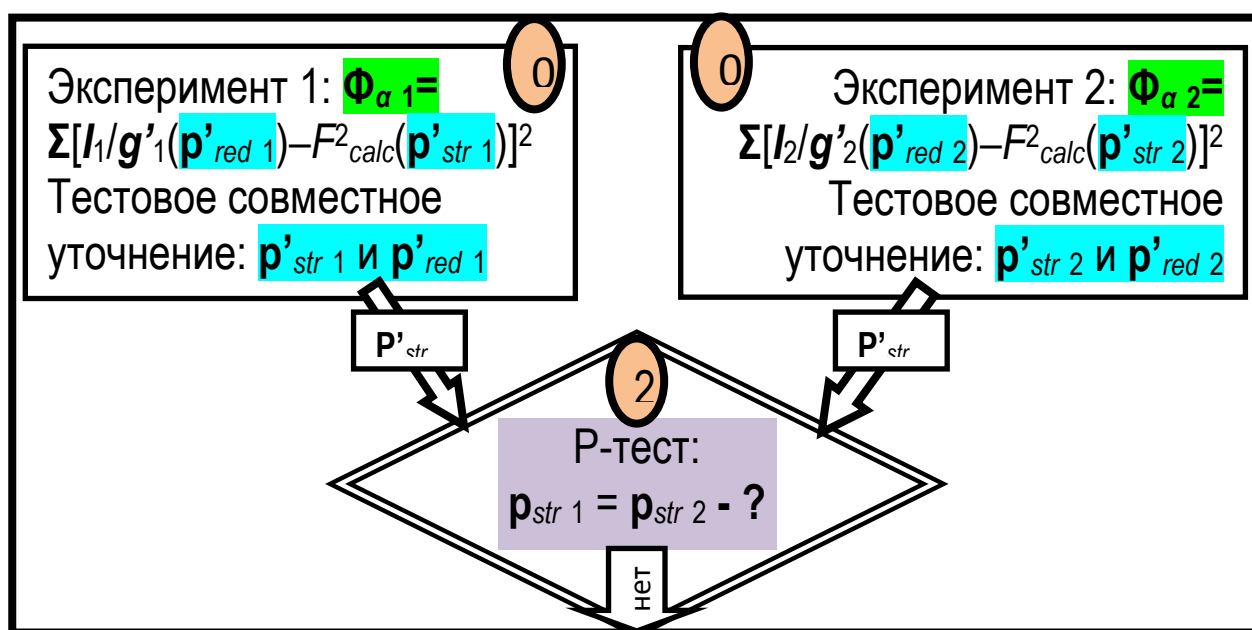


Рис.1а. Блок-схема начального сравнения структурных моделей, полученных в обычных уточнениях, в которых редуцированные и структурные параметры уточняем совместно.

(Б) По данным от каждого из экспериментов проведем обычное независимое уточнение модели (Рис. 1а, блок {0}). Из-за корреляции совместно уточняемых редуцированных и структурных параметров ($\mathbf{p}'_{red} \leftrightarrow \mathbf{p}'_{str}$) получим, что структурные модели не равны: $\mathbf{p}'_{str\ 1} \neq \mathbf{p}'_{str\ 2}$, хотя кристалл тот же самый. Чтобы подчеркнуть искажения, \mathbf{p}'_{red} и \mathbf{p}'_{str} в блоке {0} маркированы штрихом. Тесты в блоке {2} в начале вычислений показывают, что разброс параметров может достигать 20 стандартных отклонений.

(В) Минимизируя составной функционал вида {3} $\Phi_{\delta} + \Phi_{\alpha 1} + \Phi_{\alpha 2}$, который включает новый функционал Φ_{δ} для минимизации межэкспериментальных различий, мы уточняем только редукционные параметры $\mathbf{p}_{red 1}$ и $\mathbf{p}_{red 2}$ при фиксированных параметрах \mathbf{p}_{str} (Рис. 1б, блок {3}). В этом принципиальное отличие от обычного уточнения, где все параметры и \mathbf{p}_{red} и \mathbf{p}_{str} однородны и уточняются **совместно** в одной процедуре.

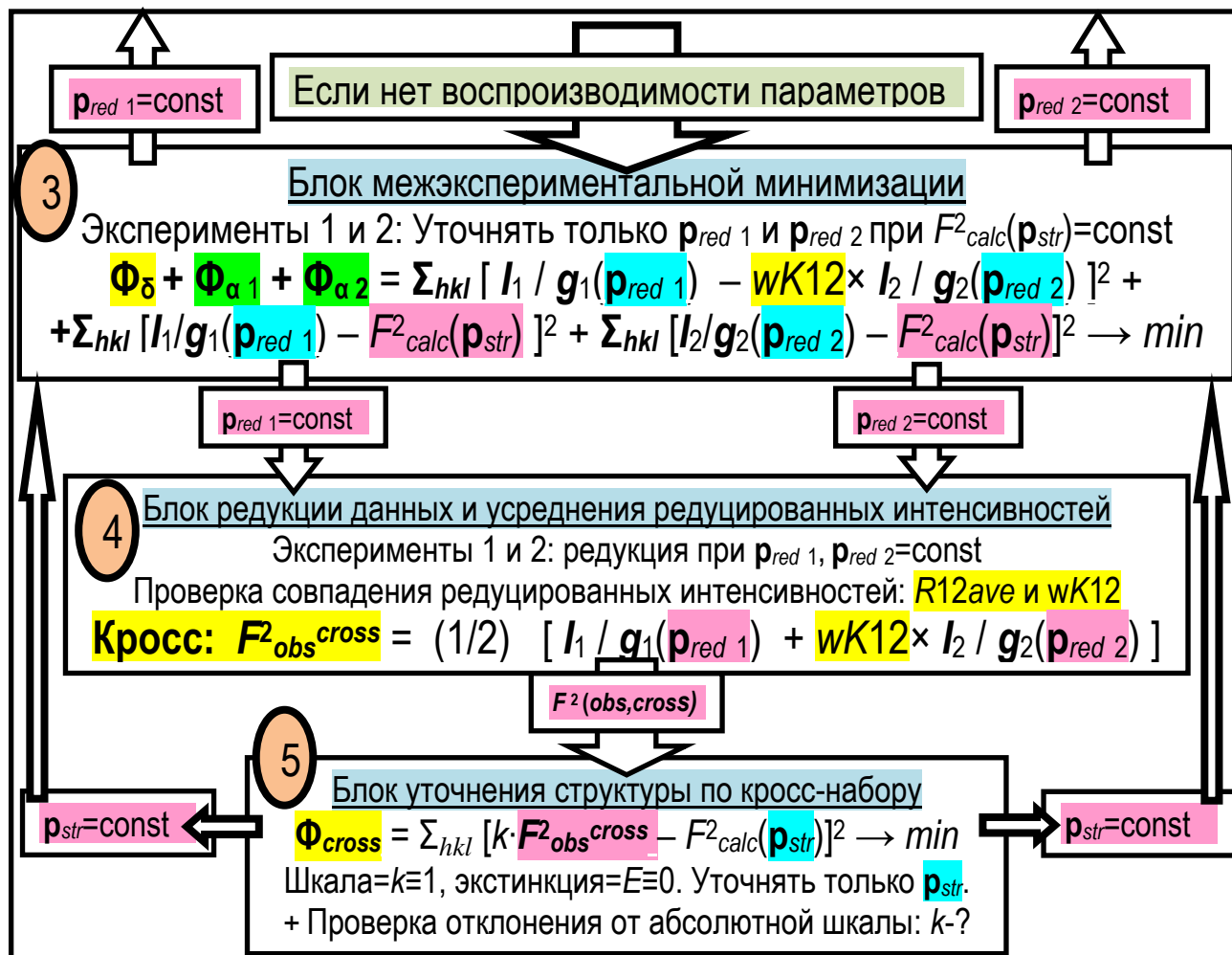


Рис.1б. Блок-схема метода межэкспериментальной минимизации, в котором редукционные и структурные параметры уточняем по разным экспериментальным данным в разных уточнениях

Даже если используют несколько наборов данных [13,14], – суть не меняется – уточняют все параметры вместе, минимизируя разность между модельными и экспериментальными данными, суммируя два функционала $\Phi_{\alpha 1}$ и $\Phi_{\alpha 2}$ обычного вида. Поэтому значения редукционных параметров $\mathbf{p}_{red 1}$ и $\mathbf{p}_{red 2}$, полученные в блоке {3}, будут отличаться от штрихованных значений, полученных в блоке {0}. Проведем проверку достигнутого согласования данных: различие между редуцированными (приведенными в общую шкалу) интенсивностями из двух экспериментов, $R12_{ave}$,

должно быть мало, и шкальный фактор между ними (**интерфактор $wK12$**) должен мало отличаться от единицы. Если критерии выполнены, тогда такие данные можно усреднить в блоке {4} с образованием так называемого кросс-набора (см. ниже), если нет, - значит, структурные модели в разных экспериментах реально различаются, и межэкспериментальная минимизация не имеет смысла. После усреднения наборов редуцированных интенсивностей следует уточнение параметров структурной модели обычным способом, но по данным кросс-набора $F_{obs}^{2\ cross}$. Эти данные приведены в абсолютную шкалу в кинематическом приближении, в них не только введены все поправки, но и, в частности, исключен эффект экстинкции, а шкальный фактор равен единице. По Φ_{cross} уточняем только структурную модель p_{str} в блоке {5}. Фиксируем ее и передаем в блок межэкспериментальной минимизации {3}, где для нее получим новое приближение редуцированных параметров и т.д.

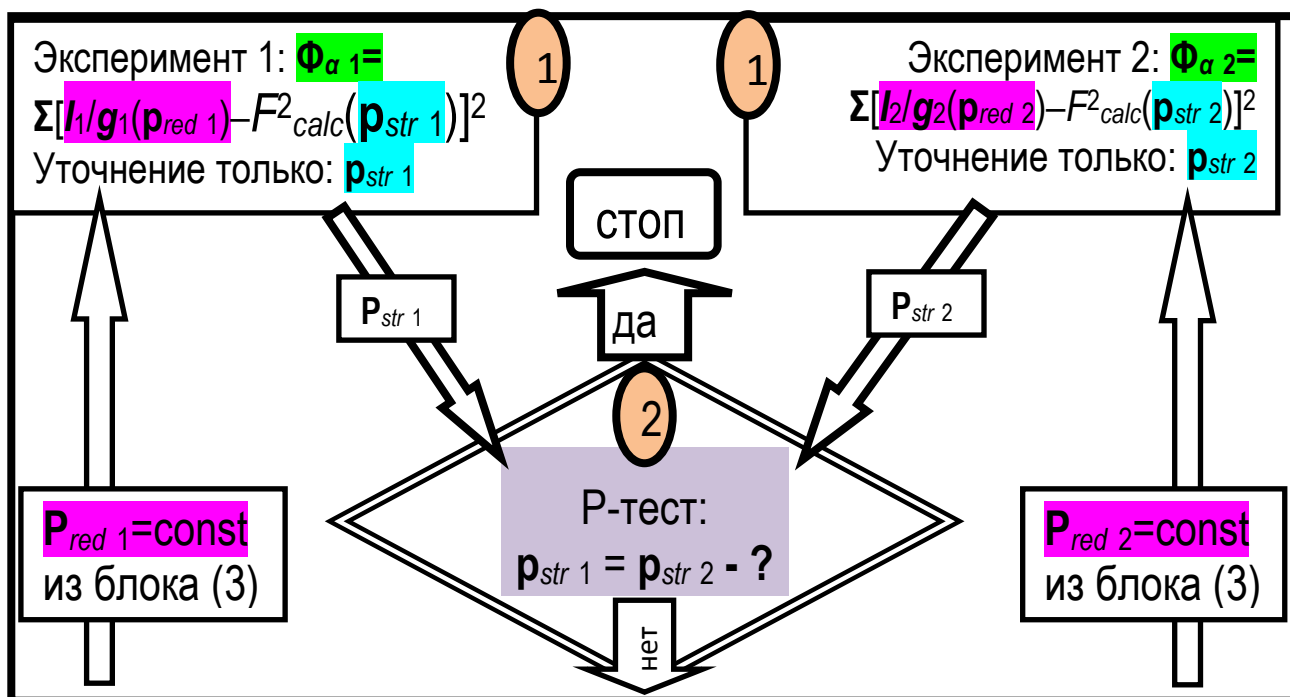


Рис.1в. Блок-схема сравнения структурных моделей из независимых уточнений, в которых уточняем только структурные параметры. При этом проверяем, действительно ли найденная в блоке 3 редукция улучшает воспроизводимость структурных параметров

(Г) Начиная со второй итерации, фиксируем редуцированные параметры из блока {3}, и проводим редукцию независимых данных. Затем в проверочных независимых уточнениях (Рис. 1в, блок {1}) по этим данным уточняем только структурные параметры $p_{str 1}$ и $p_{str 2}$. Если структурная модель кристалла стабильна, несмотря на отличие условий экспериментов (т.е. если различия условий сказываются только на редуцированных параметрах), то такие независимо полученные структурные модели

будут сближаться между собой и приближаться к основной общей модели, которая получена по кросс-набору в блоке {5}. В итерационной процедуре будут, первое: найдены параметры редукции, которые приводят к согласованию редуцированных интенсивностей и к согласованию двух моделей из проверочных независимых уточнений, и, второе: по кросс-набору получена одна общая структурная модель, удовлетворяющая одновременно двум наборам данных, которая является решением структурной задачи.

2.2. Математическая формулировка разработанного метода.

Расчеты

выполняются автоматически благодаря изменению целевой функции программы уточнения. Как указано выше, обычное решение (некорректно поставленной по Тихонову) задачи уточнения модели меняется из-за смены набора данных. В разработанном методе, прежде всего, в уточнение вводится бесспорно достоверная информация о **решении**, что оно **не должно меняться** в повторных независимых экспериментах. Второе. Принципиально важно, что **эксперименты** следует **проводить в систематически различающихся условиях** таким образом, чтобы один из выбранной пары коррелирующих параметров заведомо изменялся, а другой – нет. Например, если использованы два разных по форме или размерам образца, то разную величину будут иметь эффекты поглощения излучения и экстинкции, а структурные параметры останутся неизменными. В определенной степени такое экспериментирование вытекает из принципа рандомизации Фишера [15], только в данной работе факторы, которые влияют на экспериментальные данные, меняют не случайно и многократно, а целесообразным образом и однажды. Примечательно, что обе цели (условие на решение и привлечение разных данных) реализуются за счет введения стабилизирующего (в терминологии Тихонова) функционала Φ_{δ} . В итоге получаем задачу на условный экстремум, и для снятия ограничений используется метод неопределенных множителей Лагранжа.

Новая целевая функция определяется из условий, что, первое: решение удовлетворяет всем имеющимся наборам (поднаборам) данных (Φ_{α}), второе: различие между измерениями, редуцированными к общей шкале, должно стать минимальным (Φ_{δ}), третье: различие между усредненными редуцированными измерениями и соответствующими вычисленными структурными факторами должно стать минимальным (Φ_{cross}):

$$\Phi = \Phi_{\alpha} + \Phi_{\delta} + \Phi_{cross},$$

$$\Phi_{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \alpha^{(m)} \left\{ \sum_{i=1}^{n^{(m)}} w_i^{(m)} \left[F_{obs\ i}^{2(m) red}(\mathbf{p}_{red}^{(m)}) - F_{calc\ i}^2 \right]^2 \right\}, \quad \mathbf{p}_{red}^{?}, \mathbf{p}_{str} = \text{const}$$

$$\Phi_{\delta} = \delta \sum_{m=1}^N \sum_{k>m}^N \left\{ \sum_{i=1}^{n_{cross}} \frac{w_i^{(m,k)}}{w'_i} \left[F_{obs\ i}^{2(m) red}(\mathbf{p}_{red}^{(m)}) - K_w F_{obs\ i}^{2(k) red}(\mathbf{p}_{red}^{(k)}) \right]^2 \right\}, \quad \mathbf{p}_{red}^{?}$$

$$\Phi_{cross} = \gamma \sum_{i=1}^{n_{cross}} w_i^{cross} \left[F_{obs\ i}^{2 cross} - F_{calc\ i}^2(\mathbf{p}_{str}) \right]^2, \quad \mathbf{p}_{str}^{?} \quad (3)$$

где F_{obs}^2 есть i -ое измерение с весом w_i , а F_{calc}^2 – соответствующая расчетная величина, вычисляемая с использованием уточняемых параметров; w'_i – коррекция весов; далее, либо $N=2,3,4..$ – число независимых наборов данных, а n_{cross} – число рефлексов в области пересечения, либо N – число эквивалентных рефлексов единственного набора данных, и тогда n_{cross} – число независимых рефлексов; α_k, δ, γ – множители Лагранжа. Если экспериментов несколько, индексы m и k соответствуют разным наборам данных. Далее, чтобы измерения можно было усреднить, их необходимо привести к единой шкале, редуцировать (индекс red), в примере выше – это деление на функцию $\mathbf{g}(\mathbf{p}_{red})$. Полная модель разделяется на две части: структурную, сохраняющуюся при смене условий, и редуцированную, параметры которой изменяются в разных опытах. Вклад эффектов, которые отвечают за различие между измерениями, нужно из данных редуцировать (исключить) перед усреднением экспериментальных данных из разных наборов. По функционалам Φ_{α} и Φ_{δ} уточняют только параметры \mathbf{p}_{red} , отвечающие за различие между наборами данных при фиксированной структурной модели $\mathbf{p}_{str} = \text{const}$. По функционалу Φ_{cross} уточняют только параметры структурной модели \mathbf{p}_{str} . На практике состав целевой функции меняется в зависимости от используемых данных. Удобно чередовать уточнение редуцированных моделей по $\Phi_{\alpha} + \Phi_{\delta}$ с уточнением общей структурной модели по Φ_{cross} . Экспериментальный *кросс*-набор определяется как

$$F_{obs\ i}^{2 cross} = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N K_w^{(m)} F_{obs\ i}^{2(m) red}, \quad w_i^{cross} = f\left(w_i^{(m)}, F_{obs\ i}^{(m) red}\right), \quad (4)$$

где величины *интерфакторов* K_w ($K_w^{(1)} \equiv 1$) служат критерием точности приведения экспериментальных данных к единой шкале. В идеале имеем $K_w=1$. Наличие повторного эксперимента позволяет применить теорему Байеса для коррекции априорного распределения ошибок в данных и рассчитать веса w^{cross} . В качестве модельного используется нормальное распределение.

При $\gamma=\delta=0$ и $N=1$ алгоритм работает в режиме обычной программы уточнения модели кристалла. При $\gamma=\delta=0$ и $N>1$ алгоритм работает подобно программам, использующим одновременно несколько наборов экспериментальных данных [13,14]. При единственном наборе усредненных данных ($\gamma\neq 0, \delta\neq 0, N=1$) производится редукция вкладов анизотропных эффектов на основании различий между эквивалентными рефлексами. Такой подход обычно используется при шкалировании интенсивностей или для введения поправки на поглощение [16]. При единственном наборе усредненных данных можно выделять поднаборы данных. Например, для уточнения величин заселенностей атомных позиций с использованием эффекта аномального рассеяния нужно сравнить редуцированные интенсивности рефлексов, составляющих фриделевы пары (Глава 4).

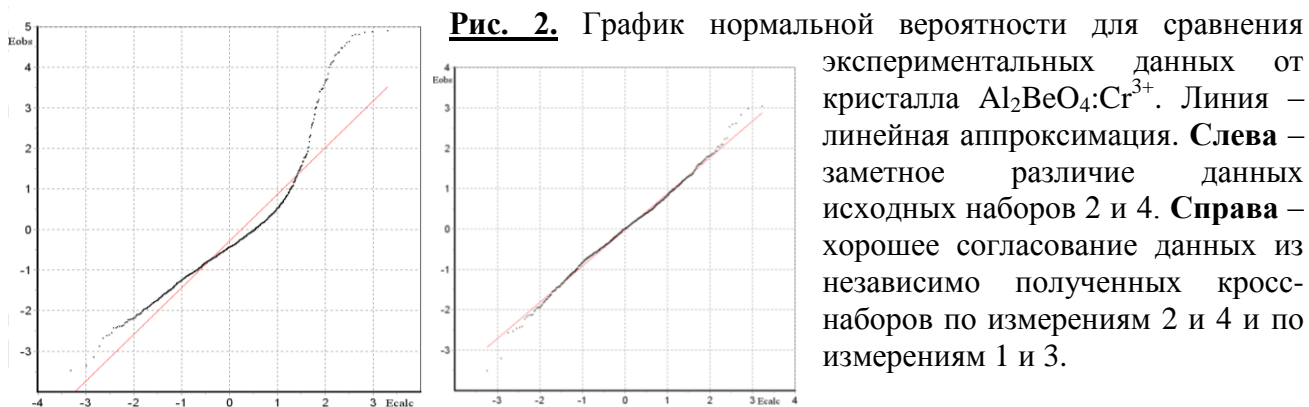
Задача межэкспериментальной минимизации возникает всегда, когда мы хотим объединить в одной вычислительной процедуре несколько измерений или наборов данных. Для перехода от метода наименьших квадратов к другому методу достаточно заменить выражение для δ -функционала. Наиболее естественным образом это осуществляется в методе максимальной энтропии [10]:

$$H = \Phi_{\delta} = - \sum_{m=1}^N \sum_{i=1}^{n_{cross}} \frac{w_i^{(m)}}{w_i'} F_{obs i}^{2 cross} \ln \left[F_{obs i}^{2 cross} / (K_w^{(m)} F_{obs i}^{2 (m) red}) \right].$$

Созданный метод имеет общую и компактную математическую формулировку, но его практическая реализация применительно к исследованию структуры кристаллов потребовала обширного программирования для учета большого разнообразия условий, имеющих место при проведении дифракционных экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей, нейтронов и электронов.

2.3. Влияние применения разработанного метода на результаты структурных исследований. В цикле работ по исследованию структуры активированных хромом лазерных монокристаллов александрита $Al_2BeO_4:Cr^{3+}$ показано, что применение

разработанного метода улучшает согласование структурных факторов из разных экспериментов и воспроизводимость результатов. Для этих кристаллов было измерено 4 независимых набора данных. Индикатором выбран тест Абрахамса-Кива (график нормальной вероятности) [17]. В тесте рассчитывают разность между двумя наборами величин (например, параметрами модели, P) в единицах их средних стандартных отклонений $\sigma(P)$. Это - нормализованная экспериментальная ошибка $\{Eobs\}=\{Eo\}=\{\Delta P/\sigma(P)\}$. Соответствующая нормализованная теоретическая ошибка $\{Eth\}=\{Et\}$ - табулирована [18]. Если различия между сравниваемыми величинами носят случайный характер, то $Eobs \approx Eth$, и в идеальном случае точки графика попадут на биссектрису первого-третьего квадрантов. Сравнение исходных данных любых двух экспериментов (из четырех измеренных) показало, что между данными имеются систематические различия (искривление зависимости на Рис.2, слева). Эти различия вызваны тем, что в обычных независимых уточнениях величины параметров экстинкции и шкальных факторов определяются со значительными ошибками. Если провести два независимых попарных согласования данных методом межэкспериментальной минимизации (получить более корректные оценки шкалы и экстинкции), и сравнить между собой два независимых кросс-набора данных, то результаты теста заметно улучшаются (Рис. 2, справа). Таким образом, данные кросс-набора имеют существенно более высокую точность и менее искажены влиянием систематических ошибок, чем непосредственно измеренные данные.



Именно на такой эффективной обработке данных базируется получение воспроизводимых структурных результатов в данной работе. Наличие процедуры согласования данных определяет отличие межэкспериментальной минимизации от алгоритмов, просто использующих несколько наборов данных для расчета общей модели [13,14]. В представленном методе используются исходные необработанные данные и

композиционная целевая функция (3), в то время как простые алгоритмы используют целевую функцию обычного вида (1) и максимально редуцированные данные.

2.4. Основные возможности пакета программ ASTRA. Для реализации разработанных методик автором написан пакет программ **ASTRA** для прецизионного структурного анализа на основе межэкспериментального сравнения. Пакет программ **ASTRA** по размеру и функциональности равнозначен таким известным пакетам как Prometheus, Jana, Shelx, XD. Ни одна из перечисленных программ не может полностью заменить остальные, но каждая имеет специализацию. Специализация **ASTRA** – получение структурных моделей высокой относительной точности, которые воспроизводятся при проведении повторных экспериментов. В программе учтены все параметры для самой полной структурной модели. Особенности пакета **ASTRA** являются современный интерфейс, наличие справочной системы, автоматизация расчетов, поддержка параллельных вычислений.

Особенно важны **6 методов**, которые отсутствуют в других программах: **1)** Использован адаптивный нелинейный алгоритм минимизации, который разработан Dennis с соавторами в 1981 [19]. **2) Межэкспериментальная минимизация.** **3) Учет многоволнового взаимодействия методом блоховских волн в прецессионной дифракции электронов.** **4) Уточнение заселенностей смешанных позиций с помощью эффекта аномального рассеяния путем сравнения интенсивностей фриделевых рефлексов.** **5) Шкалирование интенсивностей, измеренных на дифрактометре с CCD-детектором на основании калибровочной модели.** **6) Учет вклада половинной длины волны ($\lambda/2$) в интенсивности основных рефлексов при измерениях на 2D-дифрактометре.** **7) 11 Экспертов Уточнения (проведение расчетов по специальным сценариям со сменой поднаборов данных и моделей).** Затем отмечены **8 усовершенствованных описаний известных эффектов:** **8) Метод коррекции на поглощение излучения.** **9) Планирование съемки и Особые задания.** **10) Усреднение эквивалентных рефлексов и формирование весовой схемы.** **11) Метод коррекции на тепловое диффузное рассеяние.** **12) Метод профильного анализа.** **13) Непараметрическая коррекция инструментального дрейфа.** **14) Учет двухволнового взаимодействия при дифракции электронов в электронографе.** **15) Регрессионный анализ данных.** Кроме того, в **ASTRA** реализована полная структурная модель в рамках 230 федоровских групп: **16) Мультипольная модель до 8 порядка для**

описания валентной электронной плотности. 17) Ангармоническая модель атомных смещений (тепловых колебаний) до 6 порядка. 18) Учет эффекта экстинкции по Захариазену, Беккеру-Коппенсу, Попу, Сабину, ЛеПейж-Гейбу. 19) Учет микродвойникования по (псевдо-) мероздрии. 20) Уточнение параметра Флека в ацентричных кристаллах. 21) Введение Lp-поправки. 22) Тесты Абрахамса-Кива, Гамильтона-Фишера, Хиршфельда.

ГЛАВА 3. Развитие методов редукции экспериментальных данных

Перечислены модификации, которые затронули этапы обработки данных, начиная с техники приготовления образцов. Форма приготовленного образца должна соответствовать математическому описанию в программе учета поглощения. Отклонение реальной формы от модельной является источником систематических ошибок, препятствующих получению воспроизводимых структурных результатов.

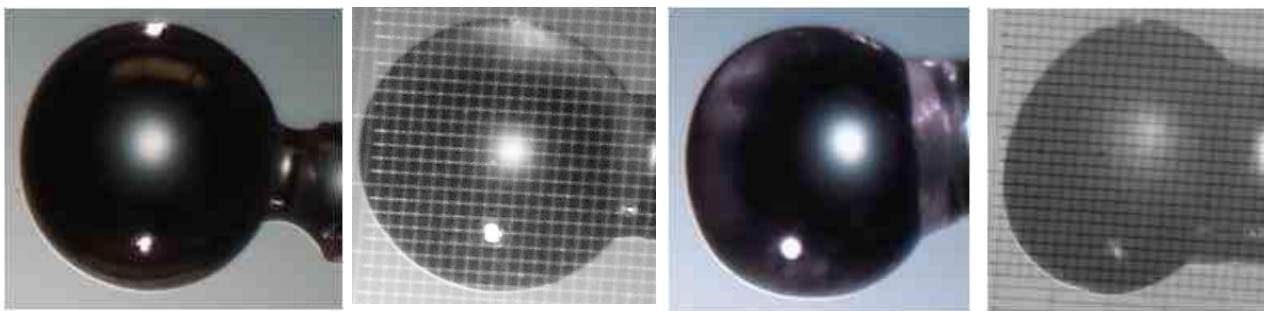


Рис. 3. Примеры обкатанных и полированных образцов кристаллов семейства лангасита. Третий и четвертый образцы имеют заметную эллипсоидальность.

Выращенные образцы неорганических кристаллов лучше всего пытаться обкатать в сферу. Изложена технология подготовки образцов, применяемая в данной работе для получения полированных образцов. Использование фотографий высокого увеличения показало, что образцы, которые обычно считают сферическими, на самом деле ближе к эллипсоидальным (Рис. 3). Для случаев, когда некоторые характеристики формы образцов хорошо не известны, была написана программа коррекции на поглощение. Неизвестные параметры формы образца определяются по дифракционным интенсивностям связанных симметрией рефлексов. Целевая функция Анизотропной Межэкспериментальной Минимизации позволяет автоматизировать такие вычисления. Преимущество метода заключается в том, что возможна визуальная проверка полученных результатов с помощью измерений на микроскопе (Рис. 4).

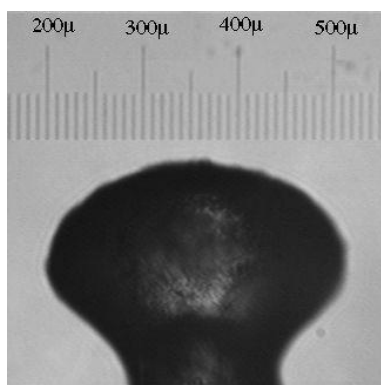


Рис. 4. Уточненные размеры кристаллов хорошо соответствуют размерам, измеренным под микроскопом, кристалл $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$:

0.188(2), 0.266(4), 0.306(4) мм

Многочисленные исследования показали, что размеры образцов, определенные по дифракционным данным, воспроизводятся не хуже 0.01 мм в повторных независимых экспериментах на разных дифрактометрах (Табл. 1).

Таблица 1. Воспроизводимость размеров осей эллипсоидальных образцов кристаллов семейства лангасита, А,В,С, мм. 1 - величины, измеренные под микроскопом. 2 - уточненные величины для двух экспериментов для каждого образца

№	ос ь	$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, I		$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, II		$\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$		$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	
		1a	1b	1c	1d	5a	5b	6a	6b
1	A	0.13(1)		0.215(5)		0.235(5)		0.20(1)	
	C	0.24(1)		0.239(5)		0.251(5)		0.24(1)	
2	A	0.138(1)	0.137(1)	0.204(1)	0.208(1)	0.232(1)	0.230(1)	0.205(1)	0.206(1)
	B	0.227(1)	0.228(1)	0.236(1)	0.235(1)	0.248(1)	0.248(1)	0.229(1)	0.228(1)
	C	0.241(1)	0.242(1)	0.252(1)	0.249(1)	0.251(1)	0.253(1)	0.233(1)	0.231(1)

Далее описаны усовершенствования методов обработки данных, полученных на рентгеновских и нейтронных дифрактометрах с точечным детектором (планирование съемки, профильный анализ отражений, непараметрическая коррекция дрейфа аппаратуры). Описаны разработанные методы коррекции на тепловое диффузное рассеяние, усреднения эквивалентных рефлексов, формирования весовой схемы и др. Представлены тексты новых заданий при съемке на дифрактометре с двумерным CCD-детектором.

ГЛАВА 4. Новые возможности прецизионного уточнения атомной структуры кристаллов

Описана программа уточнения параметров атомной модели кристаллов, отличающаяся тремя основными моментами - составной целевой функцией, которая включает минимизацию межэкспериментальных различий; возможностью уточнения параметров редукции данных для приведения данных в общую шкалу; и

выполнением расчетов по особым сценариям со сменой наборов данных и списков уточняемых параметров. Перечислены большие практические возможности программы: алгоритм адаптивной нелинейной минимизации; учет различных типов кристаллов и видов излучения; разные модели эффекта экстинкции; модель атомных смещений с учетом их ангармонизма до 6-го ранга; группа статистических тестов; группа методов автоматизации уточнения и др.

4.1. Расширение до 8-го ранга мультипольной модели Стюарта-Хансена-Коппенса [4,5].

Проведенное исследование позволило аргументировано обсудить проблему прецизионного структурного анализа: насколько точно должно быть описано распределение плотности валентных электронов для замены экспериментальной плотности на модельную без потери деталей?

Пусть в модели кристалла имеется N_a атомных позиций, в каждой из которых содержится N_q сортов атомов с заселенностью Q_q , а общая заселенность позиции пусть равна Q_a . Пусть атомы каждого сорта имеют по N_i валентных оболочек, и в свободном состоянии атома в оболочке номер i имеется M_{vi} электронов. Пусть имеется N_s операций симметрии. Тогда для рассеяния рентгеновских лучей:

$$F_{calc} = \sum_a^{N_a} Q_a \left\{ \sum_s^{N_s} \left[\left(\sum_q^{N_q} Q_{aq} f_{spherical}^{aq} + f_{aspherical}^a \right) (X_s^a U_s^a T_s^a) \right] \right\} \quad (7),$$

$$f_{spherical}^{aq} = \left(f_c^{aq}(\kappa_c^a) P_c^a + \sum_i^{N_i} f_{vi}^{aq}(\kappa_{vi}^a) P_{vi}^a N_{vi}^{aq} + \Delta f'^{aq} + i \Delta f''^{aq} \right),$$

$$f_{aspherical}^a = 4\pi \sum_{l=0}^8 \sum_{m=0}^l \sum_{p=-1}^{+1} i^l \langle j_l(\kappa_l^a) \rangle P_{lmp}^a y_{lmp}^a,$$

где X_s – позиционный фактор; U_s , T_s – гармонический и ангармонический до 6-ого порядка факторы смещения атома; y_{lmp} – сферические гармоники [9]; $\Delta f'$ и $\Delta f''$ – поправки на аномальное рассеяние. f_c и f_v – рассеивающие факторы остова и валентных оболочек. Сферическое рассеяние $f_{spherical}$ и радиальное деформационное рассеяние $\langle j_l(\kappa_l) \rangle$ [9] не зависят от операций симметрии s . Величины $f_{spherical}$, $f_{aspherical}$, X , T – комплексные. Индекс c соответствует атомному остову, a – индекс атома, q – индекс заселенности смешанной атомной позиции. Уточняемыми параметрами в мультипольной модели являются каппа-параметры κ_j , $j=c, v_1, v_2, 0, 1, 2, \dots, 8$, которые описывают величину расширения/сжатия электронных оболочек и коэффициенты заселенностей

валентных и деформационных оболочек $P_{imp} \equiv P_n$, $n=c, v_1, v_2, 0, 1, \dots, 80$. Число мультипольных коэффициентов ограничено, если атом находится в частной позиции [20].

В большинстве известных программ разложение ограничено четвертым порядком, но это сделано, скорее, по техническим причинам. Оценка необходимой степени детализации электронной плотности была проведена при уточнении структуры кристалла кремния. 31 структурный фактор был измерен в абсолютной шкале (международный тестовый набор данных), включая рефлекс-погасание 222 ($F_{obs}=0.728$), т.е. влияние ошибок в данных было минимальным. Более того, не было необходимости уточнять шкальный фактор K_{scale} . Мультипольная модель 8 порядка (MP8) более предпочтительна потому, что она дает намного лучшую подгонку, чем мультипольное разложение 4 порядка (MP4), она лучше описывает интенсивность рефлекса 222, уточнение шкального фактора дает $K_{scale}=0.9993(5)$ вместо $0.9957(5)$ для мультипольного разложения 4 порядка. Мультипольные коэффициенты P60, P72-, P80 больше своей удвоенной ошибки, и уточнение шкального фактора оказывает меньшее влияние на подгонку.

Таблица 2. Результаты мультипольного уточнения для кристалла кремния

Model	N_{par}	$F(222)$	$R1(F)$, %	$wR2(F)$, %
IAM	1	0.0	0.513	0.915
MP4	5	0.853	0.221 (0.120)*	0.274 (0.153)*
MP8	8	0.724	0.072 (0.068)*	0.084 (0.080)*

* - если шкальный фактор – уточняемый параметр; N_{par} - число уточняемых параметров

Таким образом, только при достижении $R1(|F|) \sim 0.1\%$ есть гарантия, что учтены все особенности электронной плотности для ее замены на модельную (т.е. величину 0.1% нужно понимать в смысле эталона точности). В других случаях требуется отдельное рассмотрение, например, в данных может быть велик уровень случайных ошибок. Следовательно, повышение относительной точности результатов по-прежнему является актуальной проблемой структурного анализа.

4.2. Учет вклада излучения $\lambda/2$ в интенсивности.

Описано исправление неучтенного до сих пор недостатка CCD- и image-plate дифрактометров, вызванного отсутствием в них оборудования для удаления высоких гармоник рентгеновского излучения. Эффект $\lambda/2$ -вклада известен с 1963г. [21]. Последняя публикация была сделана в 1997г. [22]. Но авторы [22] **ошибочно посчитали** этот эффект пренебрежимо малым. В существовании $\lambda/2$ -вклада убедиться легко. При съемке в обычных условиях (Рис. 5 слева) наблюдается большое число рефлексов с

полуцелыми индексами. После уменьшения напряжения на трубке до 34 кВ (ниже порога возбуждения $\lambda/2$) дополнительные рефлексы исчезают (Рис. 5 справа). Число дополнительных рефлексов, например, в кристалле-лангасите $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ велико: 9239 дополнительных рефлексов с $I > 3\sigma(I)$. Но не они создают основную проблему. Эффект $\lambda/2$ -вклада заключается в том, что интенсивность **каждого, в том числе основного,** рефлекса искажается, т.к. содержит небольшой вклад рефлекса,

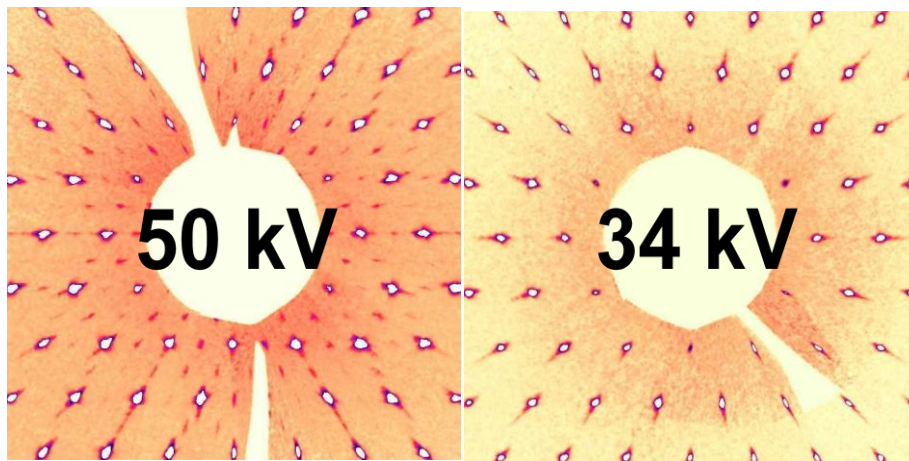


Рис. 5. Реконструкция плоскости $hk0$ для кристалла лангасита $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Слева: дополнительные рефлексы имеются и в междоузлиях, и попадают в основные рефлексы. Справа: после понижения напряжения на трубке дополнительные рефлексы исчезают

обязанного излучению с длиной волны $\lambda/2$, которое является второй гармоникой от λ . Это нарушает баланс интенсивностей низкоугловых и высокоугловых рефлексов и приводит к ошибкам в мультипольных и тепловых параметрах структуры. Похожие дифракционные картины наблюдали многие исследователи, но метод коррекции этого эффекта появился только в данной работе. Из-за наложения сигналов в эксперименте **нельзя** выделить компоненты по-отдельности и, следовательно, **нельзя** найти их отношение простым путем. Структурный фактор состоит из двух частей, аналогично случаю мероздрического микродвойникования, при котором также имеет место наложение рефлексов:

$$F_{calc}^2 = E_{ext1} \cdot F_{calc1}^2 + w \cdot E_{ext2}(2h2k2l, \lambda/2) \cdot F_{calc2}^2(2h2k2l, \lambda/2)$$

$$F_{obs}^2 = F_{obs1}^2 [A^*_1(\lambda) + w \cdot A^*_2(\lambda/2)]$$

Неизвестный параметр w определяет долю $\lambda/2$ -компоненты в спектре излучения. Это единственный реально новый уточняемый параметр, который был введен в данной работе. Предложенное уточнение вклада $\lambda/2$ понижает $wR^2 (F^2)$ -факторы на 4-14 отн. % и систематически понижает параметры атомных смещений на 2-3 σ . В кристалле лангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ слабый рефлекс (0.0.1) из-за $\lambda/2$ -вклада сильного рефлекса (0.0.2) превышал вычисленную величину более чем в 10 раз, а после коррекции их величины выровнялись до отношения 0.986. Такие искажения близких слабых рефлексов препятствуют точному анализу электронной плотности. Величина

w является аппаратной характеристикой дифрактометра [0.005(1) для Xcalibur ИК РАН], это часть его калибровки, поэтому отклонение уточненной величины указывает на дефекты модели, и не важно, насколько низкие R -факторы при этом получены.

4.3. Представлен новый метод уточнения заселенностей смешанных атомных позиций с использованием эффекта резонансного (аномального) рассеяния путем сравнения интенсивностей фриделевых рефлексов.

В структурном анализе мало средств для получения правильной величины заселенности смешанных атомных позиций. Можно применить сканирование параметра заселенности [23]. Работа с поднаборами данных реализована в [24,25]. Изотопное замещение можно использовать в нейтроноструктурном анализе [26-28]. Синхротронный источник и эффект аномального рассеяния может быть использован в рентгеноструктурном анализе для повышения контраста между рассеянием сортов атомов, занимающих одну и ту же атомную позицию [29]. Чисто экспериментальные методики являются дорогими и применимы не всегда (особенно изотопное замещение в нейтронографии).

В обычном уточнении величина заселенности Q , скорее всего, получится **неправильной**, например, часто бывает $Q > 1$. Это происходит из-за корреляции величины смешанной заселенности с параметрами перераспределения валентного заряда и параметрами атомных смещений (тепловых колебаний), т.к. эти физические явления конкурируют в изменении интенсивности.

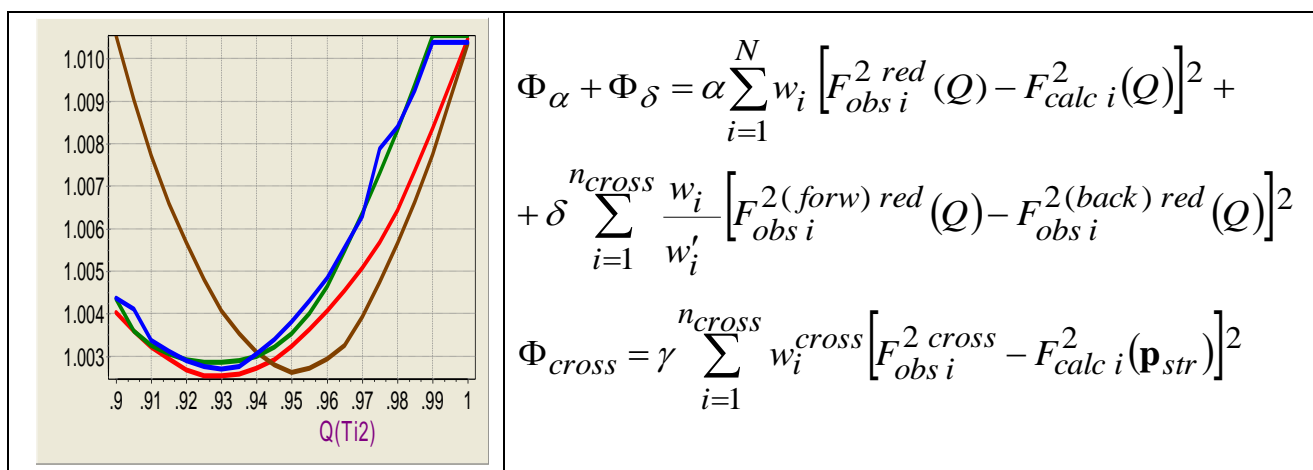


Рис. 6. Слева - доказательство существования минимума в зависимости R -фактора усреднения интенсивностей фриделевых рефлексов, из которых исключен вклад аномального рассеяния, от величины заселенности смешанной атомной позиции при исследовании кристаллов титанил-фосфата рубидия. Справа - целевая функция Аномальной Межэкспериментальной Минимизации

Представленный метод использует факт, что **аномальное рассеяние нарушает равенство интенсивностей фриделевых рефлексов**, причем в той степени, которая

зависит от числа атомов разных химических сортов. Если найти число атомов (правильно определить заселенности позиций) и исключить вклад аномальности, то равенство интенсивностей будет восстановлено (Рис. 6). Разработанный метод был использован при определении количества легирующих атомов циркония в кристаллах титанил-фосфата рубидия (исследование $\text{RbTi}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{OPO}_4$ и $\text{RbTi}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}\text{OPO}_4$ при 293К и 105К). Примесь циркония оказывает значительное влияние на интенсивность генерации второй гармоники лазерного излучения этими кристаллами (Рис. 7). Построение правильной концентрационной зависимости интенсивности генерации второй гармоники является **непеременным** условием анализа структурной обусловленности этого физического свойства. К сожалению, в обычных уточнениях средняя величина заселенности $Q=1-2x$ оказалась равной 0.957(17) вместо 0.932(10), а максимальный разброс величин $\Delta Q = Q_{max} - Q_{min}$ равен около 4 абс. %. Однако было известно, что концентрационная зависимость интенсивности генерации второй гармоники, построенная на основании величин заселенности, полученных **микропробным** анализом, дает достаточно гладкую зависимость, следовательно, результатам микропробного анализа можно доверять.

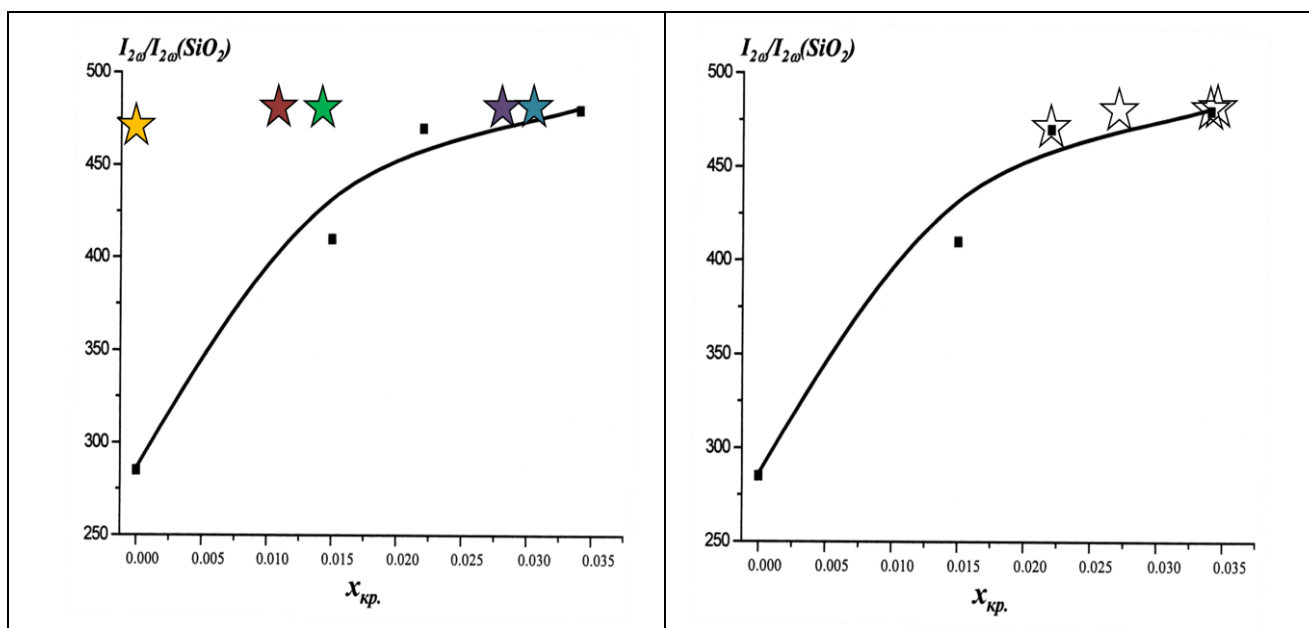


Рис. 7. Концентрационная зависимость интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения $I_{2\omega}$. Черные квадраты – результаты микропробного анализа. Слева - звездами отмечены начальные расчетные величины заселенности. Справа – звезды-рамки отмечают величины заселенности, полученные новым методом

Если такую зависимость построить на основании величин заселенности, полученных по **начальным** дифракционным результатам, то получается, что как

будто интенсивность генерации второй гармоники **не зависит** от количества Zr (звездочки ложатся на почти горизонтальную линию, Рис. 7 слева). Величины заселенности Q , полученные разработанным методом, равны $\langle Q \rangle = 0.938(7)$ (при результате микропробного анализа - $0.932(10)$). Исследование образца другого состава дало величину $Q = 0.956(1)$ (результат микропробного анализа равен $0.956(8)$).

В итоге, при исследовании структуры кристаллов титанил-фосфата рубидия легированных цирконием ($\text{RbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{PO}_4$) построена концентрационная зависимость интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения на основании величин заселенности атомов циркония, полученных по дифракционным данным (Рис. 7 справа).

Разработанная методика решает серьезную проблему структурного анализа и **создает условия для изучения электронной плотности в нестехиометрических кристаллах**. Метод может быть использован при определении состава минералов.

4.4. Новый подход к обработке данных, полученных на рентгеновских дифрактометрах с двумерными CCD-детекторами представлен на примере дифрактометра Xcalibur S3 производства фирмы Oxford Diffraction. Большой вклад в разработку дифрактометров с двумерными детекторами внес Д.М. Хейкер с сотрудниками [30]. При построении калибровочной модели дифрактометра программа **ASTRA** учитывает результаты предыдущих опытов. Кроме того показано, что необходимое шкалирование интенсивностей должно проходить в строгой очередности, после учета анизотропных эффектов, имеющих физическую интерпретацию. Очевидно, что полезный сигнал подвержен влиянию экспериментальной установки. При измерениях на современных дифрактометрах искажения интегральных интенсивностей могут достигать 30%, поэтому методам коррекции искажений посвящена обширная литература. В частности, в статье руководителя отдела программного обеспечения фирмы Oxford Diffraction М. Мейера с соавторами [31] показано, как для дифрактометра с помощью маски, приготовленной на заводе, проводится фиксированная коррекция на геометрическую неоднородность детектора. Но наши проверки показали, что это не эффективно.

Для учета других, еще более серьезных, теперь угловых, искажений в программном обеспечении всех дифрактометров (Oxford Diffraction, Bruker, Rigaku) проводят эмпирическое шкалирование, которое до сих пор не поддавалось

предварительному моделированию. Для каждого нового эксперимента проводят уточнение своих ~ 1000 шкальных факторов, включая опасную эмпирическую коррекцию на поглощение (аналоги известной программы SADABS). Существующие методы настолько неэффективны, что появилась рекомендация [32] об исправлении ситуации **неадекватными мерами**: «...использовать коррекцию на поглощение по форме образца только в дополнение, но не вместо, полу-эмпирических методов».

Таким образом, виды искажений интенсивности и способы их коррекции были определены до начала данного исследования. Однако оказалось, что структурные модели, полученные с использованием многочисленных коррекций, предложенных фирмой-изготовителем указанного CCD-дифрактометра, не совпадают с моделями, полученными с использованием дифрактометров с точечными детекторами. Для решения этих проблем в данной работе построена **калибровочная модель дифрактометра**, состоящая из двух карт коррекции – на неоднородность эффективности детектора и на угловое искажение интенсивности. Предварительно следует отметить, что в работе использованы коррекции, несколько отличающиеся в математическом плане от известных, что дает уменьшение числа уточняемых параметров с 1300 до 421. Почему такая полезная возможность не была реализована ранее? До сих пор эксперимент рассматривался как последовательность данных в случайном порядке. Задание, предложенное в данной работе (оно опубликовано в сети Интернет), структурировано. Поэтому для близких угловых положений гониометра наблюдаются близкие искажения интенсивностей, что и позволяет сократить число корректирующих множителей.

Концептуально алгоритм весьма прост. Сначала строим начальную параметрическую модель прибора: площадь двумерного детектора разобьем на квадраты, каждому из которых будет соответствовать неизвестный поправочный коэффициент. В приборе есть движущиеся части, поэтому угловые зависимости зададим полиномами. Конечно, обычно имеет место зависимость от времени. Анизотропия установки (например, из-за ошибок пересечения осей) может быть описана сферическими гармониками, рядами Фурье и т.п. Вид функций не критичен. Проведем два эксперимента с одним и тем же образцом. Методом межэкспериментальной минимизации найдем такие модели прибора, которые приводят к единственной общей структурной модели для этого образца.

Повторим такие парные эксперименты и уточнения моделей прибора с образцами разных кристаллов. Усредним все одноименные модели прибора (проведем непараметрическое сглаживание) и получим карты коррекции данных, которые задают корректирующий множитель для будущих измерений в зависимости от условий съемки. Достаточно около десяти одноименных карт для каждого усреднения, а число финальных разноименных карт равно числу учтенных узлов прибора (две карты - в нашем случае). При усреднении одноименных карт следует провести первую проверку – рассчитать R -фактор усреднения карт.

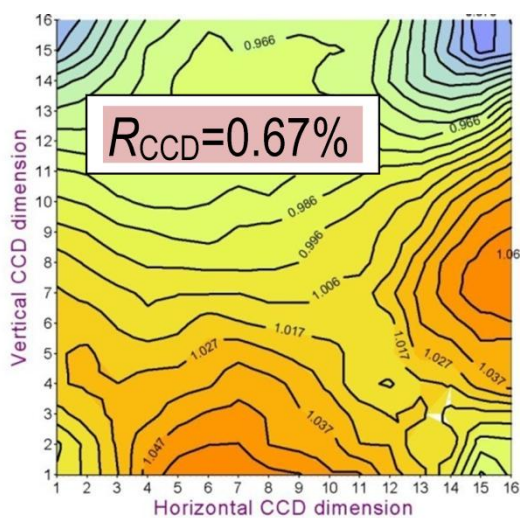
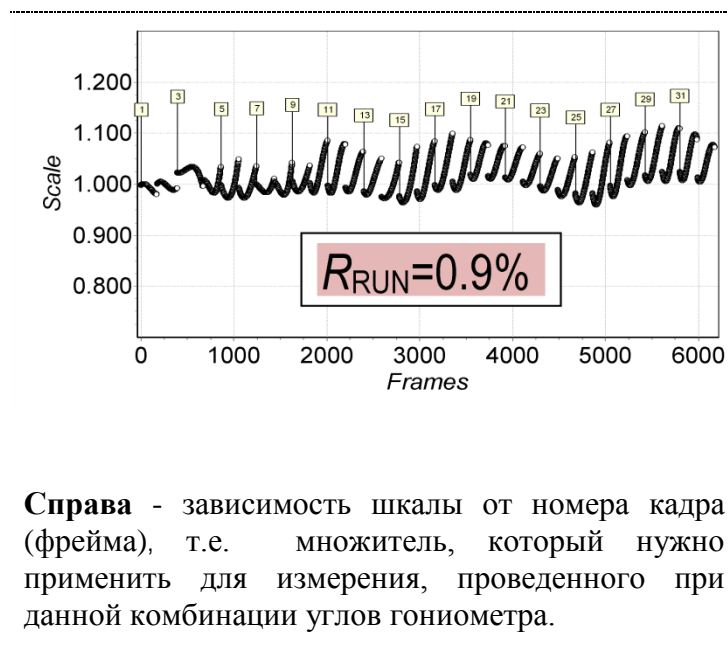


Рис. 8. Усредненные карты коррекции для дифрактометра Xcalibur S3. Слева – карта неоднородности эффективности детектора.



Справа - зависимость шкалы от номера кадра (фрейма), т.е. множитель, который нужно применить для измерения, проведенного при данной комбинации углов гониометра.

По представлениям обычного исследования существуют серьезные опасения, что отдельные карты будут сильно различаться. Действительно, если карты искать при минимизации разности «модель-эксперимент» или «эквивалентные рефлексы», то они, наверное, будут разными. На практике отдельные карты коррекции прибора показали неожиданно хорошее согласование. Различие между картами, полученными в разных опытах, весьма мало: $R_{\text{CCD}} = 0.67\%$ для детектора и $R_{\text{RUN}} = 0.9\%$ для угловой зависимости (Рис. 8). Сам такой факт не удивителен, т.к. прибор один и тот же, и правильно найденные карты коррекции действительно должны быть его неотъемлемой характеристикой, не зависящей от исследуемых образцов. Удивительно, что такой результат вообще получен. Противоречие может быть снято единственным объяснением. В обычном исследовании коррекции связанные со шкалированием и поправкой на поглощение, с одной стороны, и получаемая

структурная модель, с другой, всегда взаимно искажены. Но если в межэкспериментальном сравнении получить структурную модель, в которой компенсированы систематические ошибки, связанные с отдельными опытами, то с помощью такой «правильной» структурной модели можно получить и более «правильные» карты прибора, и они не будут различаться. Фактически мы калибруем прибор по эталону. Можно провести и обратную проверку. Подтвердим, что «правильным» картам коррекции будут соответствовать «правильные» структурные модели.

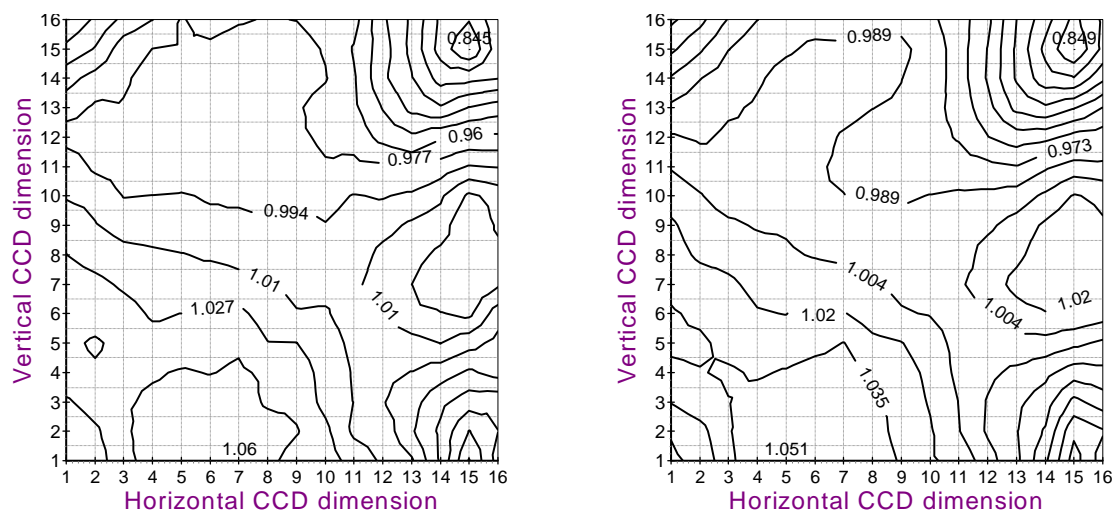


Рис. 9. Карта неоднородности эффективности детектора. Слева - усредненная для шести экспериментов.

Справа – уточненная для эксперимента с кристаллом семейства лангасита $Ba_3TaGa_3Si_2O_{14}$

Для этого проведем эксперимент и обычное исследование с новым кристаллом. Результаты, типичные для исследований кристаллов семейства лангасита будут равны $R_{ave}=4.0\%$, $R_{ref}=1.8\%$. Проведем фиксированное шкалирование, т.е. скорректируем данные нового эксперимента с помощью заранее заготовленных карт коррекции (Рис. 8). Результаты заметно улучшатся до $R_{ave}=2.5\%$, $R_{ref}=1.2\%$. Значит, действительно, получено доказательство эффективности предложенного метода. Проведем третью проверку карт коррекции, для чего их уточним в индивидуальном порядке. Результаты улучшатся незначительно до $R_{ave}=2.4\%$, $R_{ref}=1.1\%$, и карта коррекции изменится незначительно (Рис. 9).

Таблица 3. Улучшение R -факторов уточнения модели в результате фиксированной коррекции интенсивностей на аппаратные искажения по заранее заготовленным картам коррекции для следующих кристаллов семейства лангасита: $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$: CTGS, $Ba_3TaGa_3Si_2O_{14}$: BTGS, $La_3Ta_{0.25}Ga_{5.25}Si_{0.5}O_{14}$: LTGS, $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$: CGG, $La_3Ga_5SiO_{14}$: LGS.

$R1(F),\%$	CTGS,1	CTGS,2	BTGS	LTZG	CGG	LGS
завод	1.013	0.945	0.982	1.154	1.007	0.975
ASTRA	0.728	0.570	0.727	0.749	0.807	0.760

Значит, полученные карты коррекции действительно уже скомпенсировали большинство приборных искажений измеренных интенсивностей, и больше они не изменяются. Улучшения критериев достигают 50 отн. % (Табл. 3). Итак, «правильные» карты коррекции обуславливают «правильную» структурную модель и наоборот, «правильная» модель приводит к «правильным» картам коррекции. Целевая функция описанной процедуры включает учет других анизотропных эффектов и не приводится здесь из-за громоздкости.

4.5 Описаны возможности программы уточнения модели асферических атомов по данным рассеяния электронов для двух различных экспериментальных техник: по данным, полученным при дифракции электронов на поликристаллах в электронографе, с учетом возможного перекрытия рефлексов и с учетом двухволнового взаимодействия; и по данным дифракции электронов на монокристаллах в электронном микроскопе, снабженном прецессионной приставкой, с учетом многоволнового рассеяния в рамках теории блоховских волн.

4.6. Решение проблемы воспроизводимости результатов. Выше было показано, каким образом и сколь значительно межэкспериментальная минимизация улучшает критерии исследования. Однако для успешной работы алгоритма требуется полный учет всех аспектов эксперимента. Воспроизводимость параметров структурной модели удастся получить только в случае, когда межэкспериментальная минимизация управляет достаточно гибкой и адекватной редукцией данных.

Несмотря на многие пересъемки, долго не было воспроизводимости результатов для кристалла семейства лангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, образец 1, для которого были получены весьма низкие R -факторы уточнения ($R \sim 0.56\%$). Ошибка была в коррекции на эффект поглощения. Форма образца скорее напоминает «летающую тарелку» (Рис. 10 слева), а не эллипсоид (что не учитывалось в программе коррекции на поглощение излучения). Никакие методические и вычислительные приемы не могли компенсировать эту систематическую ошибку, которая приводила к разным параметрам смещения атомов в разных опытах (U_{33} тяжелого атома, Рис. 10 справа). Для нового образца 2 кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, форма которого - эллипсоид (Рис. 11 слева), воспроизводимость результатов была, наконец, получена. При этом R -факторы уточнения еще понизились ($R \sim 0.51\%$), а параметры модели, включая ангармонические, различаются не более чем на 2.5σ (Рис. 11 справа). То есть,

разработанный метод не способен привести к воспроизводимости результатов, когда нарушены условия его применения. То есть, собственные искажения метода не обнаружены. Но при соблюдении технологии воспроизводимость **достижима**.

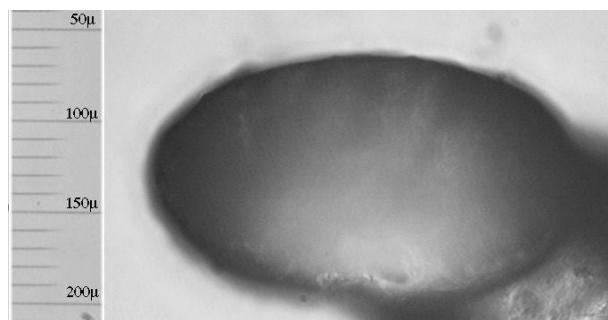


Рис. 10. Слева - образец 1 кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в форме «летающей тарелки». Справа - сравнение моделей из двух экспериментов на графике нормальной вероятности. Ориентация третьей оси U_{33} тепловых колебаний атома Ta (частная позиция на пересечении осей 2 и 3) направлена вдоль оси c элементарной ячейки и приблизительно вдоль направления, в каком образец наиболее отличается от эллипсоида (вверх в плоскости чертежа)

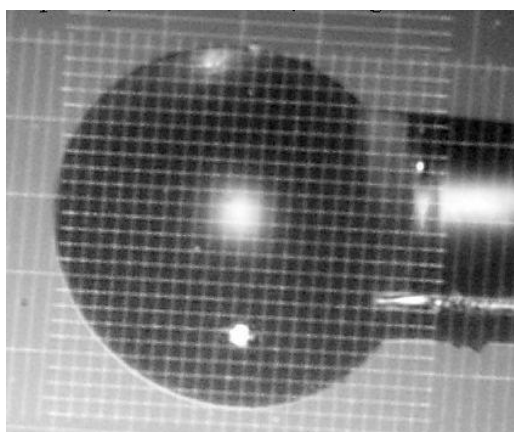
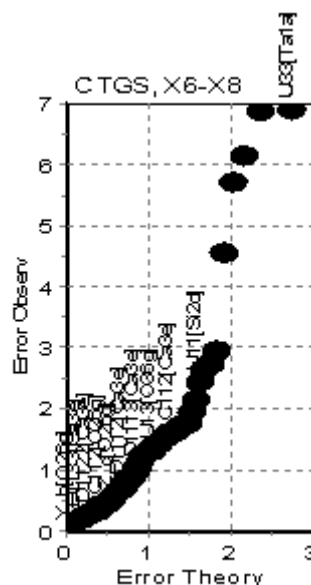
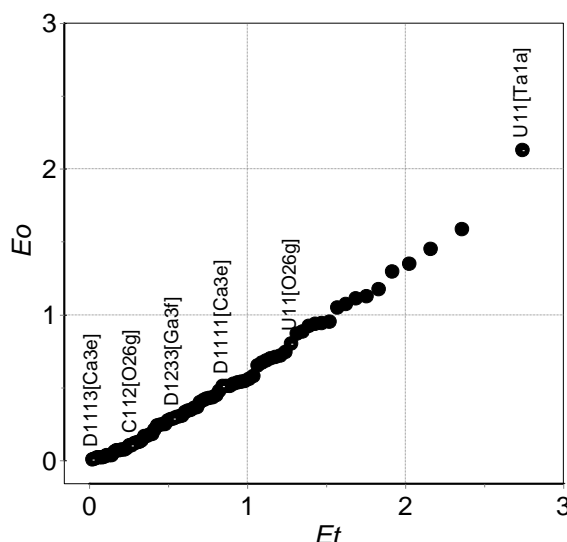


Рис. 11. Слева - образец 2 кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Шаг сетки 0.01 мм. Справа – достижение воспроизводимости результатов на графике нормальной вероятности



Это доказательство «безопасности» метода. Замечание. Повышение относительной точности наблюдалось во всех исследованных ситуациях, это следствие согласования данных, которое всегда в какой-то степени осуществляется.

ГЛАВА 5. Структурная обусловленность пьезоэлектрических свойств кристаллов семейства лангасита

Разработанные методы в полной мере были применены при исследовании структурной обусловленности пьезоэлектрических свойств кристаллов семейства лангасита составов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$,

$\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$. Соединение кальций-галла-германата $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ с оригинальной структурой, положившее начало семейству лангасита, впервые было синтезировано Б.В. Миллем на Физическом факультете МГУ в 1979 году [33]. В настоящее время известно около 200 соединений с этой структурой [34,35], часть из которых выращены как монокристаллы высокого качества. Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ была впервые установлена Е.Л. Белоконевой и Н.В. Беловым [36]: пр. гр. $P321$, $Z = 1$, $a=8.076$, $c=4.974$ Å. В Институте кристаллографии РАН А.А. Каминский, Б.Н. Гречушников, И.М. Сильвестрова, А.Ф. Константинова, Ю.В. Писаревский и другие сотрудники интенсивно исследовали оптические, лазерные, пьезоэлектрические (электромеханические) и другие физические свойства этих кристаллов [37,38]. Сейчас интерес к этому семейству еще вырос, т.к. кристаллы, содержащие магнитные ионы, показали свойства мультиферроиков [39].

Теория пьезоэлектричества с учетом релаксации смещений атомов на основе теории функционала плотности предложена в [40]. Пьезосвойства кристаллов определяются смещением атомов из положения равновесия, однородными напряжениями и однородными электрическими полями. Тогда тензор упругих констант и пьезоэлектрический тензор e равны смешанным производным энергии по этим возмущениям. Расчеты пьезоэлектрических свойств кристаллов семейства лангасита проведены автором по программе ABINIT [41] на кластер-компьютере ИКРАН. Было получено качественное соответствие между расчетными и экспериментальными величинами упругих констант и пьезомодулей. Полученные результаты и анализ литературы показал, что оправдано исходить из гипотезы, что возникновение пьезоэлектричества обусловлено тем, что при приложении давления определенные атомы структуры смещаются с образованием некомпенсированных электрических диполей. Таким образом, для экспериментального доказательства структурной обусловленности пьезосвойств нужно, по крайней мере, обнаружить малые подвижки атомов при воздействиях на кристалл. К сожалению, для структурных исследований при внешних воздействиях давления [42] или электрического поля [43-46] резко сокращается объем обратного пространства, в котором возможны измерения дифракционных отражений. Это ограничивает разрешение экспериментальных данных и, следовательно, точность результатов.

В данной работе для оценки подвижности атомов применены два метода, при которых сохраняется высокая точность результатов, свойственная прецизионному структурному анализу. Кроме того, в работе была весьма повышена относительная точность и впервые получена воспроизводимость результатов, что дало необходимые методические основания для сравнительного анализа структур. Рассмотрим улучшение анализа на примере кристалла $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. В обычном уточнении [47] для $N_{refl}=835$ рефлексов получен R -фактор $R=2.5\%$. В прецизионном исследовании [48] для почти двух с половиной тысяч рефлексов ($N_{refl}=2427$) достигнут R -фактор лучше одного процента ($R=0.98\%$). В данной работе методом межэкспериментальной минимизации, благодаря отличному согласованию [$R12ave=0.473\%$, $wK12=0.99998$] $N_{refl}=3891$ рефлекса из двух наборов данных получена воспроизводимость результатов в пределах $Eo = 2.5\sigma$ и R -фактор $R=0.517\%$ при высоком разрешении 1.35\AA^{-1} . Таблица 4 показывает, что достоверные результаты получены для большого числа независимых рефлексов N_{refl} , и моделей со сравнительно небольшим числом уточняемых параметров N_{par} .

Улучшение базируется на достигнутом согласовании структурных факторов из независимых наборов перед объединением данных в кросс-набор ($R12ave$ – R -фактор усреднения). Согласование данных также подтверждается близким к единице шкальным фактором между структурными факторами из независимых наборов (интерфактором, $wK12$). Причем достигнута не просто общая шкала, это –

Таблица 4. Уточнение моделей кристаллов с использованием кросс-наборов. $\sin\theta/\lambda|_{\max}=1.35\text{\AA}^{-1}$. Среднее относительное различие между заселенностями позиций - $R(Q)$, координатами атомов - $R(x)$, диагональными параметрами гармонических атомных смещений $R(U_{ii})$, ангармоническими параметрами атомов - $R(anh)$. Остальные обозначения даны в тексте.

Кристалл	N_{refl}	$R12ave$ (F), %	$wK12$	$Kscale$	N_{par}	$R1$ ($ F $), %	$wR2$ ($ F $), %	$R(Q)$, %	$R(x)$, %	$R(U_{ii})$, %	$R(anh)$, %	Eo
$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	3891	0.473	0.99998	0.99914	83	0.517	0.514	-	0.0143	0.310	23.78	2.13
$\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	4024	0.818	1.00067	1.00031	87	0.598	0.522	-	0.0322	0.705	35.42	2.97
$\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	4414	0.540	0.99996	1.00235	103	0.578	0.562	0.13	0.0127	1.053	33.62	3.99
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	3976	0.542	0.99927	0.99849	88	0.648	0.695	1.25	0.0328	0.822	9.27	4.80
$\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	4020	0.651	0.99934	0.99765	88	0.703	0.659	0.05	0.0259	1.021	12.72	4.43
$\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$	3953	0.697	0.99976	0.99945	92	0.602	0.532	2.34	0.0183	1.054	7.89	4.19
$\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$	4030	0.674	0.99874	0.99756	84	0.748	0.705	1.30	0.0958	3.397	18.81	4.33
$\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$	4144	0.528	0.99949	0.99361	89	0.621	0.569	1.81	0.0215	0.417	11.55	2.84
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	3754	0.539	0.99979	1.00034	94	0.675	0.604	4.87	0.0196	0.440	9.48	3.40
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	3645	0.795	0.99995	1.00016	94	0.781	0.692	2.40	0.0354	0.716	23.61	2.91

абсолютная шкала в кинематическом приближении, о чем свидетельствует малое отклонение от единицы шкального фактора приведения экспериментальных структурных факторов из кросс-набора в абсолютную шкалу $Kscale$ (если его уточнить в проверочной процедуре). Неудивительно, что уточнения закончились с низкими R -факторами $R1$ и $wR2$, а собственно структурные параметры характеризуются приемлемыми значениями максимального экспериментального различия между величинами параметров из независимых уточнений в единицах стандартных неопределенностей (нормализованная экспериментальная ошибка E_o , главный критерий данной работы). Все это показывает, какое совпадение (среднее относительное различие) между параметрами моделей [$R(Q)$, $R(x)$, $R(U_{ii})$, $R(anh)$] можно ожидать при проведении повторных исследований идентичных кристаллов (Табл. 4). В работе изложены методы обработки данных, которые приводят к указанным результатам.

Рис. 12. Структура лангасита $La_3Ga_5SiO_{14}$ состоит из чередующихся слоев двух типов. В первом слое - октаэдры $[GaO_6]$ и крупные катионы La. Во втором слое – два сорта тетраэдров $[GaO_4]$ и $[(Ga,Si)O_4]$. ↓

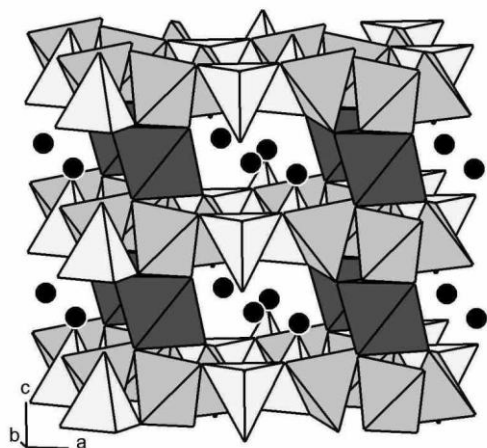
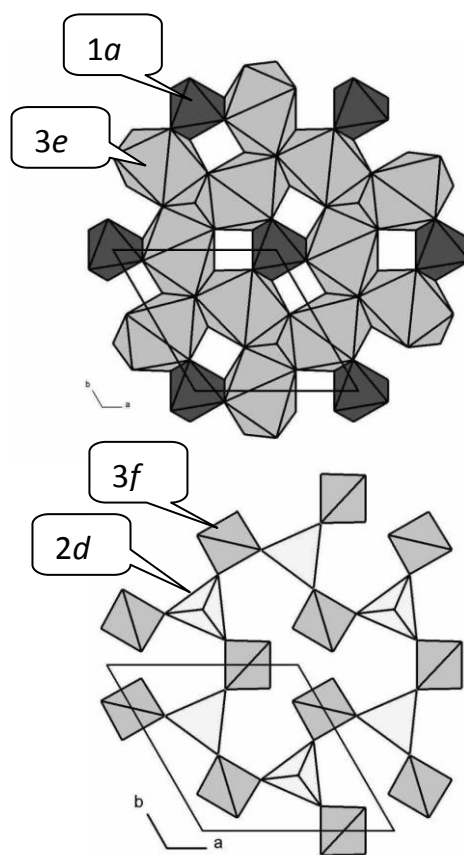


Рис.13. Строение слоев лангасита $La_3Ga_5SiO_{14}$, вид вдоль оси z : Справа вверху слой из $1a$ -октаэдров $[GaO_6]$ и $3e$ -восьмигранников атомов La, б) Справа внизу слой из $3f$ -тетраэдров $[GaO_4]$ и $2d$ -тетраэдров $[(Ga,Si)O_4]$. →



Кратко о структуре [49]. В кристаллах семейства лангасита имеется 4 вида полиэдров, упакованных в 2 слоя (Рис. 12 и 13). Принципиальная особенность – наличие двух полиэдров (крупного восьмигранника с центральным катионом в позиции $3e$ и тетраэдра с катионом в позиции $3f$), которые расположены в разных слоях на осях симметрии 2 и двух других полиэдров (октаэдра с катионом в позиции

1a и другого тетраэдра с катионом в позиции 2d), также расположенных в разных слоях, но на осях симметрии 3, которые перпендикулярны осям 2. Кристаллы семейства лангасита характеризуются изоморфизмом всех четырех катионных позиций. Сопоставляя строение специально подобранных пар кристаллов, можно определить направления сдвига атомов, которые вызваны определенными изоморфными замещениями. Это первый способ анализа, анонсированный выше. Вначале, когда расчеты шли по обычным методикам, такие сравнения не имели смысла, т.к. все параметры различались. После применения разработанных методов картина прояснилась. При разных вариантах сравнений наблюдаются **противоположные подвижки катионов** в крупных восьмивершинниках 3e и катионов в тетраэдрах 3f на осях 2. А подвижки катионов на осях 3 оказались малы.

Благодаря повышению относительной точности стало возможным различать тонкие детали атомной структуры кристаллов. В частности, ангармонизм атомных смещений (тепловых колебаний) – важную физическую характеристику, влияющую на многие свойства кристалла, связанные с динамикой его решетки. Ангармонические параметры атомных смещений были пересчитаны в распределение плотности вероятности нахождения атома в данной точке пространства. Без учета гармонических составляющих колебаний максимумы распределения указывают на области локальных минимумов потенциальной энергии, в которых атом проводит относительно больше времени, смещаясь из своего равновесного положения. Есть основание полагать, что при определенных внешних воздействиях на кристалл, атом сместится в положение близкое к максимуму такого распределения. Это второй способ анализа склонности кристалла к проявлению пьезосвойств. Структура лангаситов изучается с 1980 г., но только в 2005 году в работе Максимова и др. [50] был обнаружен ангармонизм у крупного катиона 3e в восьмивершиннике на оси 2.

В данной работе после повышения точности структурных определений, например, в кристалле кальций-галла-германата при учете ангармонизма у катиона 3f в тетраэдре на оси 2 минимизируемый функционал снижается с 2.1 до 1.3%. Достижение такой высокой чувствительности позволило перейти от вопроса «есть ангармонизм или нет?» к вопросу «какой он?». Ответ оказался весьма интересен. В соединениях семейства лангасита наиболее существенный ангармонизм установлен у

катионов в тетраэдрах позициях $3f$ и у крупных катионов в восьмивершинниках в позициях $3e$ (важно, что обе позиции находятся на осях симметрии 2). Известно, что направлениями в кристаллах класса 32, в которых продольный пьезоэлектрический эффект наиболее выражен, являются именно оси симметрии второго порядка.

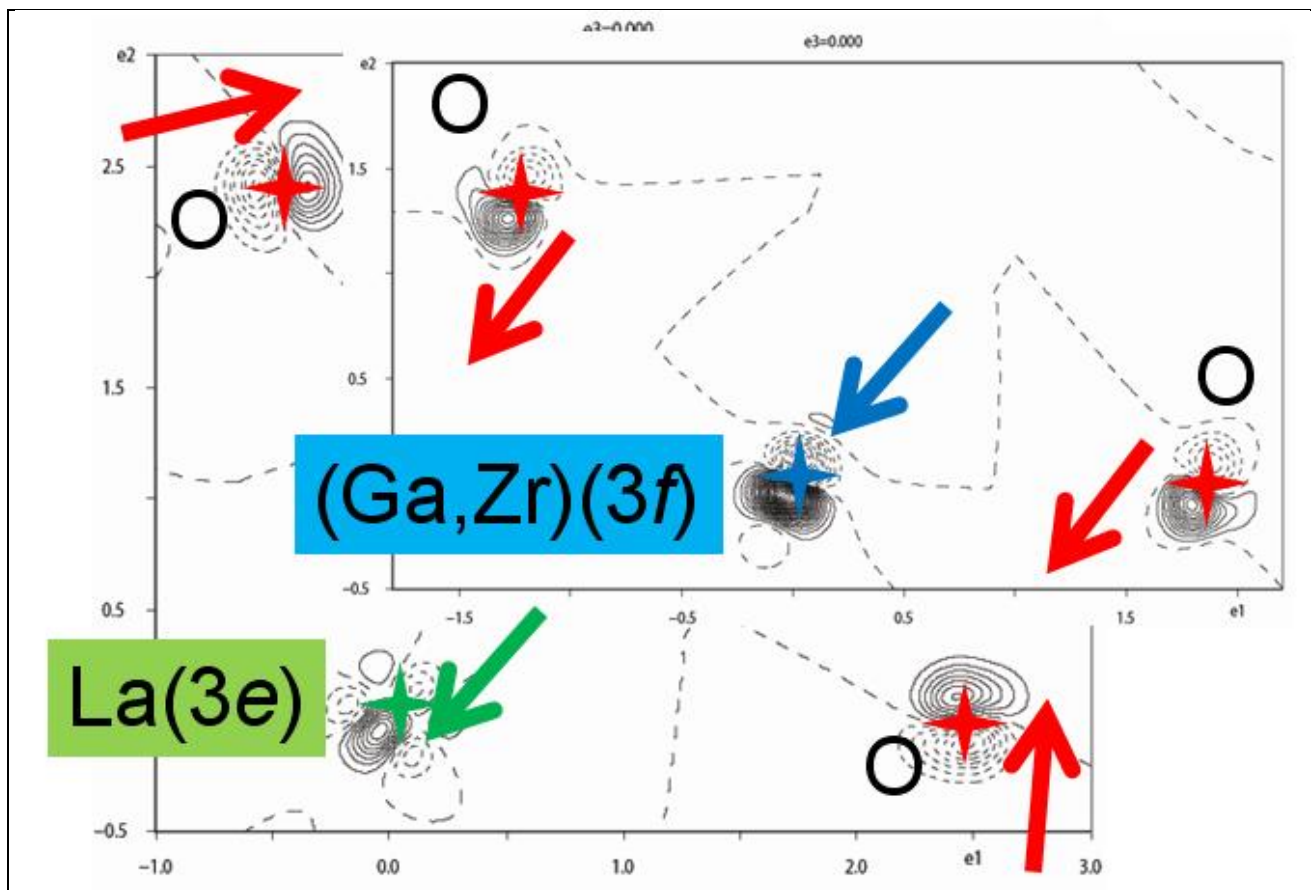


Рис. 14. Сечение ангармонических составляющих функции плотности вероятности в кристалле $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.50}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$. Равновесные положения атомов отмечены крестиками. Пики соответствуют дополнительным энергетическим минимумам. Слева – сечение, проходящее через атомы $\text{La}(3e)\text{-O2-O2}$. Справа сверху - сечение, проходящее через атомы $(\text{Ga,Zr})(3f)\text{-O3-O3}$.

Найдено, что катион $3e$ в восьмивершиннике и его анионы кислорода имеют противоположные направления максимальных ангармонических смещений (Рис. 14.). При приложении давления вдоль оси 2 эти катионы и анионы, вероятно, будут смещаться в противоположные стороны с образованием некомпенсированных электрических диполей. Наоборот, катионы галлий-цирконий (GaZr) в тетраэдрической позиции $3f$ на оси 2 имеют одинаковые направления максимумов ангармонических смещений связанных с ними анионов кислорода, что не должно давать существенного вклада в пьезосвойства. Аналогичная картина, в частности, определенная жесткость тетраэдра на оси 2, наблюдается и для других кристаллов семейства лангасита.

Полученные результаты согласуются с расчетами [51] о вкладах отдельных атомов в пьезоэлектрический коэффициент e_{11} . Последние показывают, что доминирующий вклад (69-82%) в пьезокоэффициент e_{11} вносит сдвиг крупного катиона $3e$ в восьмивершиннике, а сдвиг катиона $3f$ в тетраэдре на оси 2 напротив, уменьшает этот эффект на 17-32%. Вклады остальных атомов указаны на Рис. 15.

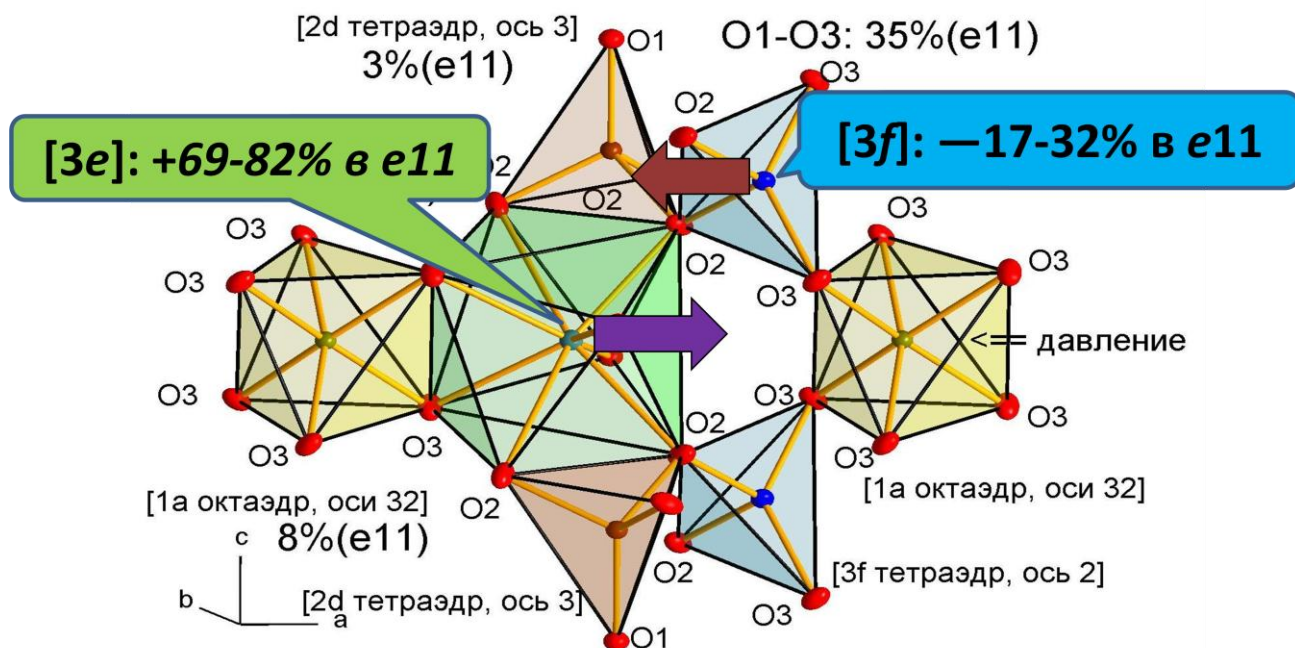


Рис. 15. Роль отдельных атомов в формировании пьезосвойств кристаллов семейства лангасита

Вернемся к атомной структуре кристаллов семейства лангасита. На Рис. 15 показан один период структуры вдоль оси симметрии 2 от октаэдра в начале координат до трансляционно идентичного октаэдра. Между октаэдром и восьмивершинником расположена имеющая большое значение полость. Тетраэдры двух разных типов ограничивают рисунок сверху и снизу.

Прецизионные структурные исследования дают следующую схему структурной обусловленности возникновения пьезоэлектричества в кристаллах семейства лангасита. При приложении давления вдоль оси симметрии 2 крупные катионы в позициях $3e$ в восьмивершинниках и окружающие их анионы кислорода сдвигаются **разнонаправлено** вдоль этой оси с образованием некомпенсированных электрических диполей. Именно этот катион и его окружение дают основной вклад в пьезосвойства. Сдвиг катионов в позициях $3f$ в тетраэдрах на двойной оси симметрии, потенциально проходит **однаправлено** со сдвигами ближайших к нему анионов кислорода, что, вероятно, ослабляет пьезосвойства. Участие других атомов в эффекте

не столь существенно. **Таким образом**, по результатам прецизионных структурных исследований, проведенных благодаря использованию разработанных методик, установлена индивидуальная роль катионов и анионов в формировании пьезосвойств кристаллов семейства лангасита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы показывает, что структурные результаты не воспроизводятся при проведении повторных независимых экспериментов одних и тех же кристаллов. Это следствие обычного подхода к экспериментированию: разложение выражения для структурного фактора по отдельным функциям приводит к корреляции между параметрами модели, а модель получают по единственному набору данных. Фактически, поиск структурной обусловленности физических свойств кристаллов в обычном исследовании методически недостаточно корректен. Допированные разупорядоченные кристаллы обладают весьма широким спектром полезных физических свойств, но изучение их строения сталкивается с дополнительными трудностями. Для установления закономерных связей состав – структура – свойства необходимо получение относительно точных и воспроизводимых структурных результатов. Получению именно таких результатов посвящена эта работа.

Предложенный подход к исследованию состоит в поиске единственного решения для данных, полученных в систематически измененных экспериментальных условиях. Это достигается путем изменения целевой функции программы уточнения модели, что оформлено как абстрактный математико-статистический метод. Физическое наполнение задачи реализуется, во-первых, за счет конкретного вида экспериментальных и модельных данных, различие между которыми нужно минимизировать. Во-вторых, т.к. в целевую функцию добавлено условие минимизации межэкспериментальных различий, то нужно указать способы редукции вкладов тех экспериментальных эффектов, которые нарушают равенство измерений.

Способы редукции экспериментальных данных определены выражением для структурного фактора. Эффективность этого метода зависит от количества новой информации, полученной повторными измерениями и вовлеченной в расчеты. Важна степень различия условий разных экспериментов. Поэтому отличительной чертой созданного пакета программ **ASTRA** является учет полной структурной модели и большого числа условий дифракции рентгеновских лучей, нейтронов и электронов.

Решение проблемы достижения воспроизводимости результатов потребовало изменения всех аспектов исследования: 1) способ приготовления образцов; 2) методика съемки на дифрактометрах с точечными детекторами; 3) метод профильного анализа отражений; 4) усовершенствованы алгоритмы учета теплового диффузного рассеяния; 5) создан эффективный метод коррекции на поглощение излучения в образце; 6) благодаря построению калибровочной модели дифрактометра пересмотрена и улучшена методика шкалирования данных; 7) изменен подход к организации съемки на дифрактометре с двумерным детектором; 8) создана программа для уточнения модели асферических атомов в рамках формализма Стюарта-Хансена-Коппенса с учетом деформационного рассеяния до 8-го порядка разложения по мультиполям; 9) предложен и применен в практической работе способ уточнения заселенностей смешанных позиций атомов с использованием эффекта аномального рассеяния путем сравнения интенсивностей фриделевых рефлексов; 10) доказана значимость вклада половинной длины волны в интенсивности, измеренные на двумерных детекторах, и реализован соответствующий метод учета этого эффекта; 11) учтено двухволновое взаимодействие при уточнении модели кристаллов по данным, полученным при дифракции электронов на поликристаллах в электронографе; 12) учено многоволновое рассеяние в рамках теории блоховских волн по данным дифракции электронов на монокристаллах в электронном микроскопе, снабженном прецессионной приставкой; 13) реализованы полезные статистические тесты; 14) разработаны Эксперты уточнения для проведения серий уточнений по специальным сценариям.

Как бы тщательно ни был проведен и обработан эксперимент, это не гарантирует, что его результаты воспроизведутся в будущих опытах, т.к. такие действия не достаточно снижают влияние корреляции параметров. Лучшей гарантией может служить изменение целевой функции исследования. Получение воспроизводимых результатов за счет минимизации различий между соответствующим образом отобранными и нормированными измерениями, - эта цель отражена в методах первичной обработки данных. Задача получения воспроизводимых результатов имеет безусловный приоритет над другими методическими подходами и традиционными взглядами на обработку данных, включая минимизацию различий между экспериментальными и модельными данными. Перечисленные выше частные методы редукции

данных (Глава 3) и все традиционные и новые методы уточнения структурной модели (Глава 4) успешно работают в рамках исследования, основанного на межэкспериментальном сравнении (Глава 2). Метод межэкспериментальной минимизации не заменяет существующие методы минимизации, а обобщает их на случай повторных измерений. Он ничему не противоречит и прямо не связан с каким-либо существующим методом исследования, это надстройка над обычной схемой исследования. В перспективе разработанный метод может быть использован в междисциплинарном исследовании для получения единой модели явлений по экспериментальным данным различного вида (дифракционным, спектроскопическим и др.).

ВЫВОДЫ

1. Создана методика исследования, приводящая к структурным результатам, воспроизводимым в повторных экспериментах. Основой подхода является разработанный метод межэкспериментальной минимизации, в котором изменена целевая функция программы уточнения модели структуры кристаллов, а именно, применено приведение данных из разных экспериментов в общую шкалу, т.е. согласование данных.
2. Предложенный подход реализован в виде пакета программ **ASTRA**, в котором учитываются и уточняются многочисленные аспекты процесса дифракции, в частности, разработаны и реализованы: метод учета вклада излучения с половинной длиной волны в интенсивности основных рефлексов; методы уточнения параметров, определяющих поглощение излучения в образце, а также метод описания статической электронной плотности с помощью расширенной мультипольной модели до восьмого порядка.
3. Предложен простой и универсальный метод построения калибровочных моделей CCD-дифрактометров. Инструментальная функция прибора была скомпенсирована с помощью фиксированного шкалирования по предварительно заготовленным картам коррекции.
4. Предложена методика определения заселенностей смешанных атомных позиций в ацентричных кристаллах с помощью эффекта аномального рассеяния путем сравнения интенсивностей фриделевых рефлексов. Серьезная проблема структурного анализа решена методом межэкспериментальной минимизации.

5. При исследовании структуры кристаллов титанил-фосфата рубидия легированных цирконием ($\text{RbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$) установлена концентрационная зависимость интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения от количества атомов циркония в образцах.
6. Проведены прецизионные структурные исследования серии кристаллов семейства лангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ba}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и установлены структурные изменения, возникающие в результате изоморфных замещений атомов. Определен ангармонизм тепловых колебаний атомов в изученных кристаллах и установлена его связь со смещением атомов при внешних воздействиях на кристалл.
7. Предложен следующий механизм возникновения пьезоэлектричества в кристаллах семейства лангасита. При приложении давления вдоль оси симметрии 2 крупный катион в восьмивершиннике и окружающие его анионы кислорода сдвигаются разнонаправлено вдоль этой оси с образованием некомпенсированных электрических диполей. Именно катион в восьмивершиннике и его окружение дают основной вклад в пьезосвойства. Сдвиг катиона в тетраэдре на двойной оси симметрии проходит однонаправленно со сдвигами ближайших анионов кислорода, что ослабляет пьезосвойства. Катионы в октаэдрах и тетраэдрах на осях симметрии 3 слабо влияют на пьезосвойства вдоль оси симметрии 2.

Список цитированной литературы

1. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т. 1. М.: Наука, 1979, 384 с.
2. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. B864.
3. Stash A., Tsirelson V. // J. Appl. Cryst.. 2002. V. 35. P. 371-373.
4. Stewart R. F. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 4569.
5. Hansen N.K., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1978. V. 34. P. 909.
6. Bader R.F.W Atoms in Molecules: Quantum Theory. Oxford University Press. 1990. 532p
7. Abrahams S.C., Alexander L.E., Furnas T.C. et al. // Acta Cryst., 1967, V. 22, P. 1-6.
8. Abrahams S.C., Hamilton W.C., Mathieson A.M. // Acta Cryst. A, 1970, V.26, P. 1.
9. International Tables of Crystallography. Dordrecht: Kluwer Academ. Publish. 1992. V.C.
10. Collins D. M. // Acta Cryst. A. 1984. V. 40. P. 705.
11. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
12. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982, 392 с.
13. Duckworth J.A.K., Willis B.T.M., Pawley G.S. // Acta Cryst. A. 1969. 25. P. 482.
14. Maichle J.K., Ihringer J., Prandl W. // J. Appl. Cryst. 1988. 21, 22-27.

15. М. Кендалл, А. Стьюарт. «Многомерный статистический анализ и временные ряды». М., Наука, 1976, 736 с.
16. Blessing R.H. // *Acta Cryst.*, A, 1995, V.51, P.33-38.
17. Abrahams S.C., Keve E.T. // *Acta Cryst. A*. 1971. **27**. 157-165.
18. Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1984, 831 с.
19. Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E. // *ACM Trans. Math. Softw.* 1981. **7**, 348-368.
20. Kara M., Kurki-Suonio K. // *Acta Cryst.* 1981. **A37**, 201-210.
21. Guinier A. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, 1963. London: W.H. Freeman. p.175.
22. Kirschbaum K., Martin A., Pinkerton A.A. // *J. Appl. Cryst.* 1997. **30**. 514-516.
23. Мурадян Л.А., Радаев С.Ф., Симонов В.И. В сб. Методы структурного анализа. М.: Наука, 1989. С. 5.
24. Kroll H., Lueder T., Schlenz H., Kirfel A., Vad T. // *Eur. J. Mineral.* 1997. **9**. 705-733.
25. Heuer, M. *J. Appl. Cryst.* 2001. **34**, 271-279.
26. Trunov V.A., Kaganovich T.Y., Kurbakov A.I. et al // *Physica C*. 1992. 194. 415.
27. Balagurov A.M., Bouree F., Lyubutin I.S., Mirebeau I. // *Physica C*. 1994. 228. 299.
28. Henry, P.F., Weller, M.T. & Wilson, C.C. // *J. Appl. Cryst.* 2001. **34**, 42-46.
29. Warner, J.K., Cheetham, A.K. & Cox, D.E. // *J. Appl. Cryst.* 1995. **28**, 494-502.
30. Andrianova M.E., Kheiker D.M., Popov A.N. et al. // *J. Appl. Cryst.* 1982. **15**, 626-630.
31. Paciorek W.A., Meyer M., & Chapuis G. // *J. Appl. Cryst.* 1999. **A55**, 11-14.
32. Muller P. // *Crystallography Reviews*. 2009. **47**, 57-83.
33. Милль Б.В., Буташин А.В., Эллерн А.М., Майер А.А. // *Неорган. Материалы*. 1981. Т. 17. № 7. С. 1848.
34. ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. FIZ Karlsruhe, Germany. The National Institute of Standards and Technology, U.S.A.
35. Милль Б.В. // *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. №10. С. 1706.
36. Белоконева Е.Л., Белов Н.В. // *Докл. АН СССР*. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
37. Каминский А.А., Саркисов С.Э., Милль Б.В., Ходжабагян Г.Г. // *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 264. № 1. С. 93.
38. Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др. // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. № 2. С. 406.
39. Lubutin I.S., Naumov P.G., Mill' B.V. // *Euro Phys. Lett.* 2010. V. 90. P. 67005.
40. Wu X., Vanderbilt D., Hamann D.R. // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. P. 035105.
41. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al. // *Comput. Mater. Sci.* 2002. V. 25. P. 478.
42. Katrusiak A. // *Acta Cryst.* A. 2008. 64. 135-148.
43. Aslanov L.A., Trunov V.A., Fetisov G.V. et al. // *J. Appl. Cryst.* 1998. **22**, 42-45.
44. Graafsma H. // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 372.
45. Tsirelson V.G., Gorfman S.V., Pietsch U. // *Acta Cryst.* A. 2003. V. 59. P. 221.
46. Gorfman S.V., Tsirelson V.G., Pietsch U. // *Acta Cryst.* A. 2005. V. 61. P. 387.
47. Wang Z.-M., Yu W.-T., Yuan D.-R. et al // *Z. Kristall.* 2003. 218. P. 389.
48. Клименкова А.А., Максимов Б.А., Молчанов В.Н. и др. // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 2. С. 238.
49. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Писаревский Ю.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т.45. №. 11. С. 1786.
50. Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Милль Б.В. и др. // *Кристаллография*. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
51. Chen J., Zheng Y., Kong H., Shi E. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 012901.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Дудка А.П., Севастьянов Б.К., Симонов В.И. Уточнение атомной структуры александрита // **Кристаллография**. 1985. Т. 30. С. 605-609.
2. Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А. Коррекция измеренных интегральных интенсивностей на термодиффузное рассеяние при дифракции рентгеновских лучей и нейтронов на монокристаллах // **Кристаллография**. 1989. Т.34. С. 818-823.
3. Дудка А.П., Лошманов А.А. COREX – комплекс кристаллографических программ // **Кристаллография**. 1990. Т. 35. С. 38-41.
4. Дудка А.П., Лошманов А.А. Анализ профилей отражений от монокристаллов в системе программ AGEND // **Кристаллография**. 1991. Т. 36. С. 1109-1111.
5. Дудка А.П., Стрельцов В.А. Восстановление интегральных интенсивностей дифракционных отражений по профилям пиков анизотропной формы // **Кристаллография**. 1992. Т. 37. С. 517-518.
6. Рабаданов М.Х., Дудка А.П. Сравнительное уточнение моделей структуры кристаллов Al_2BeO_4 и $Al_2BeO_4:Cr^{3+}$ (0.3 ат. %) // **Изв. РАН. Неорганич. материалы**. 1997. Т. 33. С. 56-58.
7. Дудка А.П., Лошманов А.А., Соболев Б.П. Нейтронографическое исследование кристаллов $Nd_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$, $La_{0.96}Ba_{0.04}F_{2.96}$ со структурой тисонита. Использование статистических тестов // **Кристаллография**. 1998. Т.43. С. 605-612.
8. Дудка А.П., Лошманов А.А., Максимов Б.А. Снижение влияния корреляций между параметрами при уточнении модели структуры МНК на примерах $Nd_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$, $La_{0.96}Ba_{0.04}F_{2.96}$ и Al_2BeO_4 // **Кристаллография**. 1998. Т. 43. С. 613-619.
9. Рабаданов М.Х., Дудка А.П. К вопросу о локализации примесных ионов хрома в александрите // **Кристаллография**. 1998. Т.43. С. 1049-1052.
10. Дудка А.П., Лошманов А.А., Максимов Б.А. Структурный синтез-анализ // **Поверхность**. 2001. № 2. С. 28-33.
11. Дудка А.П., Лошманов А.А. Структурный анализ по редуцированным данным. I. Повышение относительной точности результатов дифракционных исследований // **Кристаллография**. 2001. Т. 46. С. 565-574.
12. Дудка А.П., Лошманов А.А. Структурный анализ по редуцированным данным. II. Повышение степени воспроизводимости результатов дифракционных исследований // **Кристаллография**. 2001. Т. 46. С. 1135-1141.
13. Дудка А.П. Структурный анализ по редуцированным данным. III. Метод

- межэкспериментальной минимизации // **Кристаллография**. 2002. Т. 47. №1. С. 156-162.
14. Дудка А.П. Структурный анализ по редуцированным данным. IV. МММ – новая программа уточнения моделей структур кристаллов // **Кристаллография**. 2002. Т. 47. С. 163-171.
15. Дудка А.П. Структурный анализ по редуцированным данным. V. Новый подход к уточнению модели структуры кристаллов // **Кристаллография**. 2003. Т. 48. № 3. С. 571-575.
16. Дудка А.П., Верин И.А., Молчанов В.Н., Бломберг М.К., Алексеева О.А., Сорокина Н.И., Новикова Н.Е., Симонов В.И. Структурное исследование монокристаллов $K_{0.93}Ti_{0.93}Nb_{0.07}OPO_4$ при температуре 30 К // **Кристаллография**. 2005. Т. 50. № 1. С. 54-59.
17. Дудка А.П. Структурный анализ по редуцированным данным. VI. Новый метод уточнения параметров модели, описывающей поглощение излучения монокристаллическим образцом // **Кристаллография**. 2005. Т. 50. № 6. С. 1100-1104.
18. Дудка А.П. Структурный анализ по редуцированным данным. VII. Экспериментальная проверка нового метода учета поглощения излучения образцом // **Кристаллография**. 2006. Т. 51. № 1. С. 183-187.
19. Дудка А.П. Структурный анализ по редуцированным данным. VIII. Уточнение расширенной модели асферических атомов. **Кристаллография**. 2007. Том. 52. № 4. С. 767–773.
20. Dudka A.P., Avilov A.S., Nicolopoulos S. Crystal Structure Refinement using Bloch-wave method for precession electron diffraction. // **Ultramicroscopy**. 2007. 107. 474-482
21. Алексеева О.А., Дудка А.П., Сорокина Н.И., Петрашко А., Рабаданов М.Х., Агапова Е.И., Воронкова В.И., Симонов В.И. Структура кристаллов титанил-фосфата калия, легированных цирконием // **Кристаллография**. 2007. Т. 52. С. 628–635.
22. Dudka A. ASTRA - a program package for accuracy structure analysis by intermeasurement minimization method. // **J. Appl. Cryst.** 2007. 40. 602-608.
23. Dudka A. Determination of the site occupancies by intermeasurement minimization method. I. Anomalous scattering usage for non-centrosymmetric crystals. // **J. Appl. Cryst.** 2008. 41. 83–95.
24. Дудка А.П. К вопросу об автоматизации процедуры уточнения модели структуры кристаллов // **Кристаллография**. 2008. Т. 53. № 2. С. 372–376.
25. Дудка А.П. Получение экспериментальных данных прецизионной точности на дифрактометрах с двумерными и точечными детекторами // **Кристаллография**. 2008. Т. 53. № 4. С. 744-748.
26. Дудка А.П., Авилов А.С., Лепешов Г.Г. Уточнение модели структуры кристаллов

- по данным дифракции электронов // **Кристаллография**. 2008. Т. 53. № 3. С. 566-573.
27. Агапова Е.И., Воронкова В.И., Харитонов Е.П., Леонтьева И.Н., Стефанович С.Ю., Сорокина Н.И., Дудка А.П., Алексеева О.А., Кононкова Н.Н. Синтез и свойства монокристаллов RbTiOPO_4 , легированных цирконием // **Кристаллография**. 2008. Т. 53. № 4. С. 600-605.
28. Алексеева О.А., Дудка А.П., Новикова Н.Е., Сорокина Н.И., Агапова Е.И., Воронкова В.И. Кристаллическая структура монокристалла $\text{RbTi}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{OPO}_4$ при температурах 293 и 105 К // **Кристаллография**. 2008. Т. 53. № 4. С. 606-613.
29. Dudka A. Instrumental drift correction by nonparametric statistics. // **J. Appl. Cryst.** 2009. 42. 42–43.
30. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. Уточнение кристаллической структуры $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$. // **Кристаллография**. 2009. Т. 54. № 4. С. 599-607.
31. Dudka A. Refinement of the $\lambda/2$ -contribution to CCD-detector data // **J. Appl. Cryst.** 2010. 43. 27–32.
32. Дудка А.П., Писаревский Ю.В., Симонов В. И., Милль Б.В. Прецизионное уточнение кристаллической структуры $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{5.25}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{14}$ // **Кристаллография**. 2010. Т. 55. № 5. С. 798–802.
33. Дудка А. П., Читра Р., Чоудхури Р.Р., Писаревский Ю.В., Симонов В.И. Прецизионное уточнение кристаллической структуры $\text{La}_3\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.50}\text{Ga}_{5.25}\text{O}_{14}$ // **Кристаллография**. 2010. Т. 55. № 6. С. 1119–1125.
34. Dudka A. New Approaches to Scaling Data Measured on a CCD Diffractometer // **J. Appl. Cryst.** 2010. 43. С. 1440-1451.
35. Дудка А.П., Милль Б.В. Уточнение кристаллической структуры $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ // **Кристаллография**. 2011. Т. 56. № 3. С. 478-485.
36. Дудка А.П., Симонов В.И. Структурная обусловленность пьезоэлектрических свойств кристаллов семейства лангасита // **Кристаллография**. 2011. Т. 56. № 6. С. 1047-1053.

Заказ № 45-А /01/2012 Подписано в печать 18.01.2012 Тираж 150 экз. Усл. п.л. 1,5



ООО “Цифровичок”, тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail:zak@cfr.ru

