

Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***ЛОМОНОСОВСКИЕ  
ЧТЕНИЯ***

***СЕКЦИЯ ГЕОЛОГИИ***

***Подсекция кристаллографии и кристаллохимии***

Руководитель – зав. кафедрой, чл.-корр. РАН Еремин Н.Н.

СБОРНИК  
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва  
2024

## Содержание:

1. Взаимные ориентации кристаллов и кристаллографические группы на трёхмерной сфере: чертежи групп  $D_2 \times D_2$  и  $I \times C_7 \subset I \times D_{35}$   
Я.В. Кучериненко . . . . . 2
2. Построение начальных моделей кристаллических структур гибридных перовскитоподобных соединений для их последующего уточнения по дифрактограммам с применением искусственного интеллекта  
Е.И.Марченко . . . . . 7
3. Гидротермальный синтез и кристаллические структуры новых селенитов меди  
Л.В. Шванская, А.А. Настенко . . . . . 10

# ВЗАИМНЫЕ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛОВ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ГРУППЫ НА ТРЁХМЕРНОЙ СФЕРЕ: ЧЕРТЕЖИ ГРУПП $D_2 \times D_2$ и $I \times C_7 \subset I \times D_{35}$

Я.В. Кучериненко

Кристаллографические группы симметрии, действующие на сфере, входят в число базовых знаний по кристаллографии, учитывая, что стереографические проекции точечных групп симметрии [1] фактически иллюстрируют симметрию на сфере<sup>1</sup>. Трёхмерные точечные группы симметрии фактически являются двумерными сферическими группами, которые, в свою очередь, можно сопоставить с 17-ю двумерными евклидовыми группами.

Если подняться на размерность выше, то симметрия на трёхмерной сфере и характерные для неё структуры играют важную роль для описания геометрии атомных структур вещества [2], а также оказываются важными при описании взаимных ориентаций в двойниках и сростках кристаллов [3] и имеют значение (хотя не всегда упоминаются в явном виде) в работах, изучающих распределения ориентаций кристаллов в микроструктурах веществ [4-6].

С учётом того, что двумерные сферические группы можно начертить в манере, сходной с чертежами 17 плоских групп, то, вероятно, для построения чертежей трёхмерных сферических групп могут подойти обозначения, сходные с 230 пространственными группами [7, 8]. В тех случаях, если встретятся наклонные оси и плоскости, либо горизонтальные оси симметрии высших порядков, будем придерживаться обозначений, сходных с применёнными в [9], поскольку именно они наиболее удачно следуют идее, заложенной в обозначениях элементов симметрии [10].

Наиболее простым примером и, в то же время довольно богатым элементами симметрии, является группа  $D_2 \times D_2^2$ , важная при описании разориентировок кристаллов с симметриями  $mmm$  и  $222$ . В качестве аналога элементарной ячейки удобно выбрать фундаментальную зону пространства разориентировок, имеющую форму куба для кристаллов упомянутых симметрий [4, 5]. Построение чертежа показано на рис. 1. Множеству кватернионов  $\{\pm i, \pm j, \pm k, \pm 1\}$  соответствуют операции в группе  $D_2$ . В то же время оно является правильной системой точек в группе  $D_2 \times D_2$  (строение разбиения Дирихле-Вороного показано на рис. 1а — четырёхмерный куб). В роли элементарной ячейки выберем область Дирихле точки 1 (трёхмерный куб на сфере), для чертежа выберем его гномоническую проекцию в  $E^3$  — куб с координатами  $\pm 1$  (фундаментальную зону в пространстве Родрига [4-5], рис. 1б-е). Т. к. в группе  $D_2 \times D_2$  для

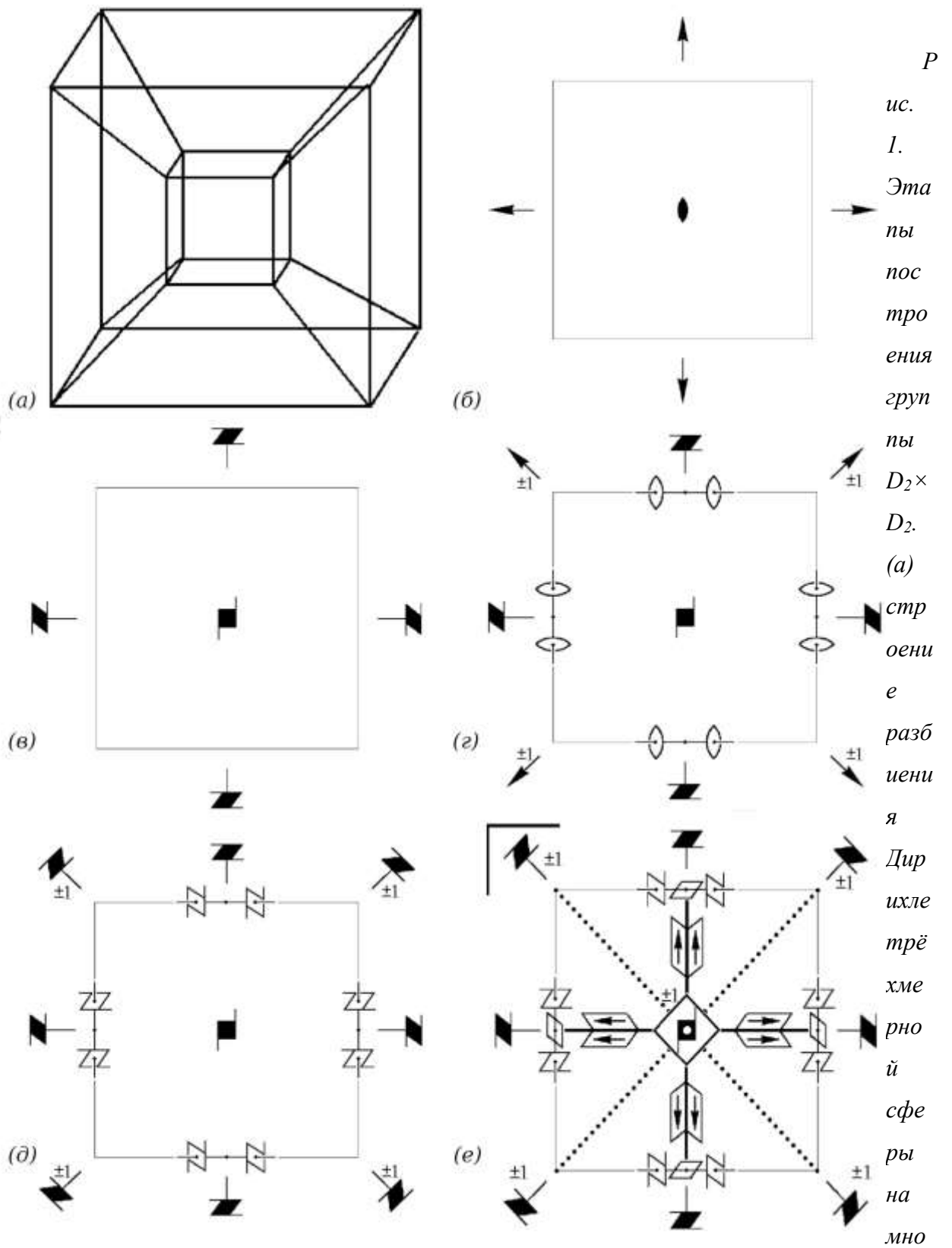
1 На двумерной сфере, т. к. положение точки задаётся двумя координатами, например широтой и долготой.

2 Операции перемножаемых групп, заданные кватернионами, перемножаются, как указано, например в [11-13]

каждой левой умножающей операции найдётся обратная правая, то все поворотные оси группы  $D_2$  для каждой появятся на чертеже в явном виде (рис. 1б). Поскольку соседние ячейки совмещаются сдвигом и поворотом на  $90^\circ$ , то по координатным направлениям появятся три оси  $4_2$  (рис. 1в). Взаимодействие винтовых осей  $4_2$  с перпендикулярными осями 2 приводит к новым осям 2 по диагоналям граней ячейки (рис. 1г). Оказывается вновь появившиеся оси 2 тоже являются осями  $4_2$ , т. к. каждая пересекается с осями 2, скрещивающимися под углом  $45^\circ$  (рис. 1д). На этом построение группы  $D_2 \times D_2$  завершено, однако, если в центре ячейки добавить центр инверсии (важно при описании взаимных ориентаций одинаковых кристаллов), то появятся координатные зеркальные плоскости, инверсионные оси  $-4$  с особенными точками по центрам квадратных граней и диагональные плоскости скользящего отражения (рис. 1е). Получившуюся группу можно обозначить как  $D_2 \times D_2 \times S_2$ .

Построение элементов симметрии группы  $I \times C_7$  показано на рис. 2. В роли элементарной ячейки взята область Дирихле-Вороного для исходной точки орбиты, лежащей на оси  $70/29$  (которую в дальнейшем мы обозначим как  $5_2$  (рис. 2а). На рис. 2б показано устройство разбиения Дирихле-Вороного этой орбиты: стопка ячеек, смежных по граням основания, полная стопка (полноторие) из 70 ячеек, две стопки, соседние по общей полиэдральной поверхности. Грани основания совмещаются осью  $-70/29$ , пятиугольные боковые грани — осью  $42/13$ , четырёхугольные — поворотом  $(-70/29)^2$  (рис. 2в). Упомянутые дробные (винтовые) оси, и примеры двух других, также характерных для групп на трёхмерной сфере, графически показаны на рис. 2г. в виде соответствующих звёздчатых многоугольников, которые, в качестве обозначений винтовых осей, представляются довольно громоздкими и не всегда наглядными. Поэтому предлагается перейти к обозначениям, используемым в международных таблицах [7,8], или похожим, следуя методике Вондрачека идентификации винтовых осей [14]: возводим операцию в степень  $k=1, 2, 3, \dots$ . Минимальное  $k$  при которой винтовой поворот превращается в параллельный перенос (для сферы — в клиффордсвиг) — есть порядок оси.

Полученный перенос (сдвиг), поделенный на  $k$ , равен трансляционной составляющей винтового поворота. На рис. 2д показаны винтовые оси с обозначениями, полученными таким образом: их расположение относительно граней ячейки Дирихле и в проекции вдоль прямых расслоения Хопфа. На рис. 2е показаны элементы симметрии разбиения (это более богатая группа  $I \times D_{35}$ ).



жестве  $\{\pm i, \pm j, \pm k, \pm l\}$  (четырёхмерный куб); (б) три координатные оси 2; (в) три координатные оси 4<sub>2</sub>; (г) оси 2 по диагоналям квадратных граней; (д) оси 4<sub>2</sub> по диагоналям квадратных граней; (е) добавление центра инверсии в центре ячейки и группа  $D_2 \times D_2 \times S_2$ .

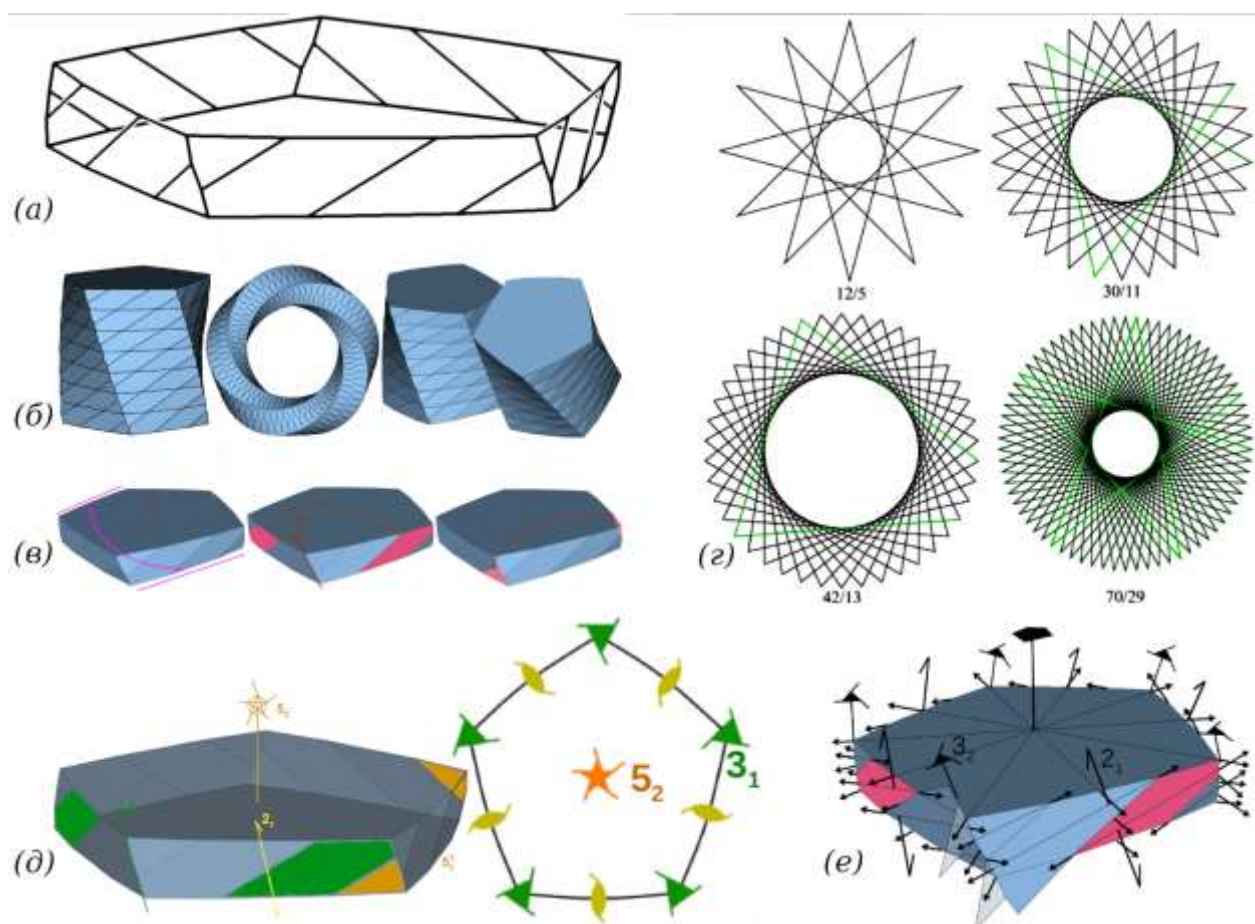


Рис. 2. К построению чертежей элементов симметрии групп  $I \times C_7$  и  $I \times D_{35}$ .

### Литература

1. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ, **2005** г., 592 С.
2. Talis A., Kucherinenko. Y. Non-crystallographic helices in polymers and close-packed metallic crystals determined by the four-dimensional counterpart of the icosahedron. Acta Cryst., **2023**, B79, 537-546.
3. Кучериненко Я.В., Макаров В.С. Теория двойников и сростков кристаллов как раздел четырёхмерной кристаллографии // Труды XIII Всероссийской научной школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты. Изд-во: К&М, **2016**. С. 52-63, [http://geoksc.apatity.ru/images/stories/Print/Труды\\_мат\\_шк\\_2016-ред.pdf](http://geoksc.apatity.ru/images/stories/Print/Труды_мат_шк_2016-ред.pdf)
4. Sutton A. P., Balluffi R. W. Interfaces in crystalline materials. Oxford: Clarendon press, **1996**
5. Шкурский Б.Б. Разориентации зерен, индикаторные для оливиновых ультрамафитов кумулятивного генезиса. Теоретический анализ//Новые данные о минералах, том 56, вып. 1, **2022**, с.24–37 [https://fmm.ru/images/a/a4/Shkurskiy\\_3\\_2022-1\\_rus.pdf](https://fmm.ru/images/a/a4/Shkurskiy_3_2022-1_rus.pdf)

6. N. Daneu, G. Dražič, M. Mazaj, F. Barou and J. A. Padrón-Navarta. Formation of contact and multiple cyclic cassiterite twins in SnO<sub>2</sub>-based ceramics co-doped with cobalt and niobium oxides // *Acta Cryst.* **2022**. B78, 695-709. <https://journals.iucr.org/b/issues/2022/04/00/yh5020/index.html>
7. International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry  
Second online edition, **2016** <https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/itc/A/contents/>
8. A Hypertext Book of Crystallographic Space Group. Diagrams and Tables. ©**1997-1999**,  
<http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/mainmenu.htm>
9. Белов Н.В., Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К. Атлас пространственных групп кубической системы. М.: Наука, **1980**, 68С.
10. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов. М.: ГЕОС, **2000**, 410С. <https://djvu.online/file/103WBrvhh6P4q> <https://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1163834&uri=07-2-010.htm>
11. Goursat E. Sur les substitutions orthogonales et les divisions régulières de l'espace// *Annales scientifiques de l'É.N.S.* 3e série, tome 6, **1889** , p. 9-102  
[http://www.numdam.org/article/ASENS\\_1889\\_3\\_6\\_\\_9\\_0.pdf](http://www.numdam.org/article/ASENS_1889_3_6__9_0.pdf)
12. Долбилин Н.П. О правильных разбиениях Дирихле сферы. Москва, 1972. 82 С.
13. Кучериненко Я.В. Повороты симметрии в 3-мерном и 4-мерном пространствах // Тр. IV всерос. научн. школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты: Изд-во К & М, **2008**. С. 25-32.
14. Wondratschek H. Crystallographic symmetry operations // *International Tables for Crystallography* (2006). Vol. A. ch. 8.1, pp. 723-724.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/itc/Ab/ch8o1v0001/sec8o1o5/>

# ПОСТРОЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ГИБРИДНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕГО УТОЧНЕНИЯ ПО ДИФРАКТОГРАММАМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА

Е.И. Марченко

Гибридные (органо-неорганические) галогениды свинца активно исследуются тысячами ученых по всему миру в последнее десятилетие, поскольку материалы на их основе являются перспективными для применения их в качестве полупроводников в различных оптоэлектронных устройствах [1–3]. Определение кристаллических структур таких материалов является важным аспектом при интерпретации связи состав-структура-свойства для дальнейшей разработки стратегий их направленного дизайна [4]. Как правило, процесс уточнения полученной кристаллической структуры по данным рентгеновской порошковой или монокристаллической дифракции занимает достаточно большое количество времени исследователя и требует наличия фундаментальных знаний в области кристаллохимии и теории симметрии кристаллов. В настоящей работе разработан подход с применением элементов искусственного интеллекта, который позволяет автоматически определять по данным порошковой дифракции размерность неорганической подструктуры в гибридных галогенидах свинца (3D, 2D, 1D или 0D) и структурный тип исследуемого соединения.

В качестве метода представления структурной информации в машиночитаемом виде в настоящей работе используются дифрактограммы. Для выявления ключевых особенностей дифрактограмм гибридных галогенидов свинца с различной размерностью неорганической подструктуры были сгенерированы и проанализированы теоретические дифрактограммы для 300 экспериментально расшифрованных кристаллических структур по литературным данным. Все кристаллические структуры из набора данных были отсортированы на 14 наиболее распространенных структурных типов, встречающихся в исследуемом классе соединений. Выявлено, что наиболее характеристическая область дифрактограмм находится в диапазоне углов  $3-30^\circ 2\theta$ . Этот диапазон углов, количество рефлексов и их положения использовались для обучения модели машинного обучения для автоматической интерпретации дифрактограмм. В качестве модели машинного обучения использовалась модель классификации в виде алгоритма решающих деревьев, зарекомендовавшая себя, как одна из лучших для решения подобных задач.

Для оценки качества работы модели использовались следующие стандартные метрики: (1) точность (*accuracy*, показывает количество правильно поставленных меток класса от общего количества данных); (2) точность (*precision*, показывает количество истинно



положительных результатов из всего набора положительных меток; (3) полнота (*recall*, определяет количество истинно положительных среди всех меток класса, которые были определены как положительные); и (4) *F1* (среднее гармоническое между точностью и полнотой).

В результате работы модели алгоритм предсказывает размерность неорганической подструктуры со следующими метриками качества: *accuracy*=0.89, *precision*=0.85, *recall*=0.85, *F1*=0.84 (Рис. 1). Для предсказания структурных типов величины этих метрик равны 0.74, 0.76, 0.74 и 0.73 соответственно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что такая модель работает достаточно успешно. Помимо верификации работы алгоритма на сгенерированных дифрактограммах, была проведена проверка корректности предсказаний для экспериментальных однофазных порошковых дифрактограмм.

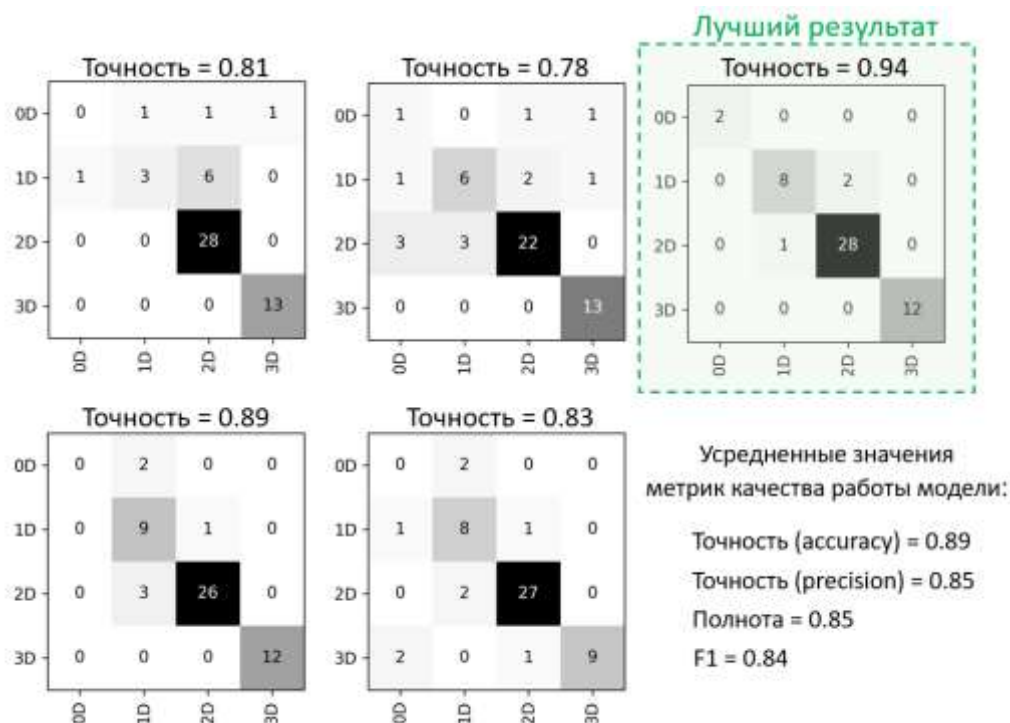


Рис. 1. Результаты работы алгоритма решающих деревьев по предсказанию размерности неорганической подструктуры (3D, 2D, 1D и 0D) гибридных галогенидов свинца по данным порошковой дифракции.

Таким образом, в работе разработан алгоритм с применением элементов искусственного интеллекта, позволяющий по данным порошковой дифракции предсказывать размерность неорганической подструктуры и принадлежность к одному из 14 наиболее распространенных структурных типов гибридных галогенидов свинца. Такой алгоритм существенно упростит и ускорит интерпретацию экспериментальных порошковых дифракционных данных гибридных галогенидов свинца.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01212.

#### Литература

1. *Kim Y.H., Cho H., Lee T.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. V. 113. № 42. P. 11694.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1607471113>
2. *Saparov B., Mitzi D.B.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 7. P. 4558.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00715>
3. *Wang H., Kim D.H.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 17. P. 5204.  
<https://doi.org/10.1039/c6cs00896h>
4. *Marchenko E., Fateev S., Korolev V. et al.* // J. Mater. Chem. C, 2022, 10, Pp. 16838-16846.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ СЕЛЕНИТОВ МЕДИ

Л.В. Шванская, А.А. Настенко

Селениты редкий класс неорганических соединений, демонстрирующих разнообразие кристаллических структур, для многих из которых характерно отсутствие центра инверсии, что связано с наличием у селена в четырехвалентном состоянии неподеленной электронной пары и его необычной координацией по кислороду, тригональной пирамидой. Комбинация селенитных группировок с катионами переходных металлов может привести к образованию низкоразмерных с точки зрения магнетизма кристаллических структур, изучение квантового основного состояния которых является актуальной задачей физики твердого тела.

При исследовании фазообразования в многокомпонентной гидротермальной системе  $\text{Bi-Pb-Cu-Se-O}$  в присутствии минерализатора  $\text{CaCO}_3$  с целью получения аналога минерала фаврита,  $\text{PbBiCu}_6\text{O}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  [1], были получены два новых селенита меди:  $(\text{Pb}_{0.69}\text{Ca}_{3.31})\text{Bi}_2\text{Cu}_5\text{O}_4(\text{SeO}_3)_8$  (1) и  $\text{Ca}_3\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4$  (2). По данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлены их кристаллические структуры.

Темно-зеленые игольчатые кристаллы  $(\text{Pb}_{0.69}\text{Ca}_{3.31})\text{Bi}_2\text{Cu}_5\text{O}_4(\text{SeO}_3)_8$  (1) кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр.гр.  $C2/m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 21.935(7)$ ,  $b = 5.2758(17)$ ,  $c = 14.496(5)$  Å,  $\beta = 127.262(8)^\circ$ ,  $V = 1335.2$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.07$ . В его кристаллической структуре атомы меди занимают три независимые кристаллографические позиции.  $\text{Cu}1$  и  $\text{Cu}2$  координируются пятью атомами кислорода, формируя тетрагональные пирамиды. Такие полиэдры, связываясь вершинами, образуют колонки, вытянутые параллельно оси  $b$  кристаллической структуры (рис. 1б). Колонки укрепляются  $\text{SeO}_3$  треугольниками, две вершины которых замыкаются на вершинах соседних  $\text{CuO}_5$  пирамид.

Атомы меди в позиции  $\text{Cu}3$  имеют искаженную октаэдрическую координацию. К каждой вершине  $\text{CuO}_6$  октаэдра прикрепляется селенитная группа. В результате образуются колонки вдоль направления  $[010]$  (рис. 1с). Согласно уточнению, обнаружено разупорядочение трех позиций атомов кислорода, в результате чего возможны две альтернативные ориентации полиэдров меди и селена в колонках, представленные на рис. 1с.

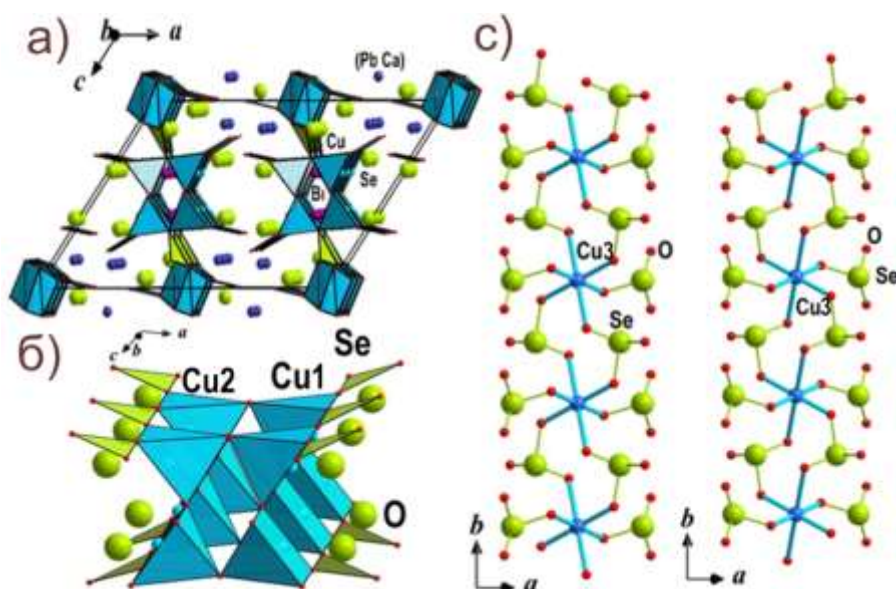


Рис. 1. Кристаллическая структура  $(Pb_{0.69}Ca_{3.31})Bi_2Cu_5O_4(SeO_3)_8$  в аксонометрической проекции (а); колонки из связанных вершинами медь-кислородных пирамид  $Cu_1O_5$  и  $Cu_2O_5$ , дополнительно армированные селенитными треугольниками в аксонометрической проекции (б); цепочки из связанных вершинами  $Cu_3O_6$  и  $SeO_3$  в ху проекции, два возможных варианта (в).

Два типа одномерных фрагментов (образованные полиэдрами  $(Cu_1/Cu_2)O_5$  и  $Cu_3O_6$ ) связываются, обобществляя вершину селенитного треугольника, образуя слои вдоль направления  $[20\bar{1}]$  (рис. 1а). В пространстве между слоями располагаются статистически атомы кальция и свинца. Атомы висмута находятся в пустотах колонок, образованных медь-кислородными пирамидами.

При попытке получения чистого кальциевого аналога соединения (1), синтезированы насыщенно синие кристаллы столбчатого габитуса  $Ca_3Cu(SeO_3)_4$  (2). Соединение относится к моноклинной сингонии, пр.гр.  $C2/c$ ,  $a = 16.9435(15)$ ,  $b = 5.6577(1)$ ,  $c = 14.1829(7)$  Å,  $\beta = 113.853(5)^\circ$ ,  $V = 1243.46(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Основным структурным фрагментом  $Ca_3Cu(SeO_3)_4$  является кластер из центрального медь-кислородного квадрата,  $CuO_4$ , к каждой вершине которого прикрепляется  $SeO_3$  группировка (рис.2а). Кластеры располагаются в вершинах и центре ячейки, а также центрируют ребра, параллельные оси  $x$  и грани ей перпендикулярные. Между медь-селенитными кластерами локализуются атомы кальция (рис.2а). Кальций занимает две независимые кристаллографические позиции: Ca1 и Ca2. Их координационные полиэдры представляют собой «томпсоновский куб» и семивершинник, соответственно. Полиэдры  $Ca_1O_8$  и  $Ca_2O_7$  связываются ребрами и вершинами, формируя слои, параллельные плоскости  $ab$  (рис.2б).

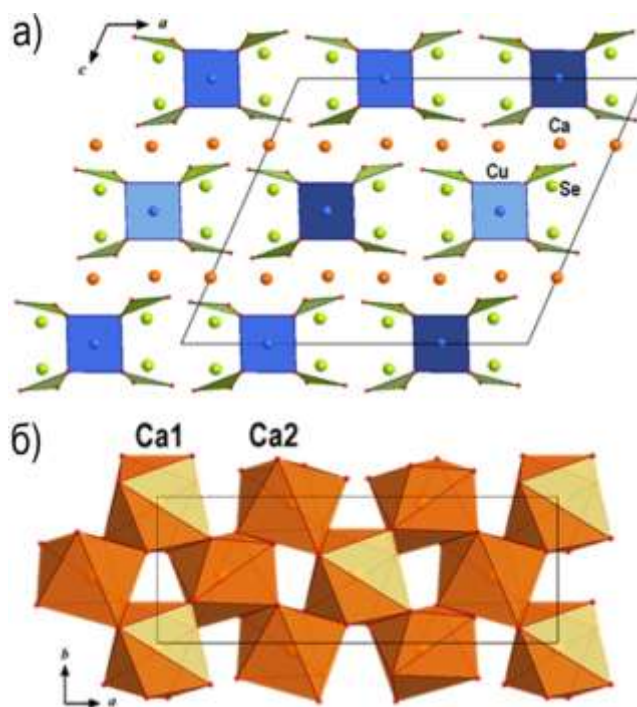


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\text{Ca}_3\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4$ : кластеры из  $\text{CuO}_4$  и  $\text{SeO}_3$  полиэдров, между которыми располагаются атомы кальция (а); слои из  $\text{Ca1O}_8$  и  $\text{Ca2O}_7$  полиэдров, проекция  $ab$ .

Структурные особенности соединения  $(\text{Pb}_{0.69}\text{Ca}_{3.31})\text{Bi}_2\text{Cu}_5\text{O}_4(\text{SeO}_3)_8$  (1), а именно наличие двумерных фрагментов из полиэдров меди и селенитных треугольников, окруженных магнитоинертными катионами кальция, создает предпосылки для исследования магнитного поведения.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

#### Литература

1. Mills S.J., Kampf A.R., Christy A.G., Housley R.M., Thorne B., Chen Y.-S., Steele I.M. // Eur. J. Mineral. 2014. V. 26. PP. 771–781.