

МИНЕРАЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и В. П. БУТУЗОВ

**О НЕПОСРЕДСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ.**

НОВЫЙ (ТРЕТИЙ) СЛУЧАЙ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕЗА ХАРКЕРА

В 1936 г. Д. Харкер (1) дал способ построения (вычисления) сечений через синтез Патерсона, предполагая последний выполненным для всего объема элементарной ячейки. Харкер строит сечения по координатным плоскостям $x_i=0$, $i=1, 2, 3$, и плоскостям, им параллельным: $x_i=1/2$, а также по координатным осям $x_i=0$, $x_j=0$ и линиям, им параллельным. Эти способы изложены также (без упоминания первоисточника) в книге Захариасена 1944 г. В обеих статьях особое внимание уделяется тем случаям, когда рассчитываемые сечения перпендикулярны к плоскостям симметрии (зеркальным и скользящим) или к осям симметрии четного порядка. Тройные оси, как нечетные, не фигурируют в этих работах.

В ромбоэдре (и в кубе) осью 3-го порядка является пространственная диагональ, и для нее расчет также оказывается достаточно простым. В самом деле, для любой точки на пространственной диагонали параллелепипеда три координаты выражаются (в отрезках осей) одинаковыми числами (x, x, x) , и разложение Фурье упрощается:

$$\rho(x, x, x) = C \sum_{h, k} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cos 2\pi(h+k+l)x,$$

где $\rho(x, x, x)$ — электронная плотность в точке (x, x, x) .

Для синтеза Патерсона разложение напишется:

$$P(x, x, x) = K \sum_{h, k} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^2 \cos 2\pi(h+k+l)x,$$

где $P(x, x, x)$ — функция Патерсона.

В результате мы получаем для каждой точки на диагонали одномерный ряд $A_0 + A_1 \cos 2\pi x + A_2 \cos 2\pi 2x + \dots$. Коэффициенты при $\cos 2\pi 0$, $\cos 2\pi x$, $\cos 2\pi 2x$, ... будут последовательно суммами F_{hkl}^2 для всех возможных комбинаций h, k, l , дающих одну и ту же сумму: 0, 1, 2, 3 и т. д. Одновременное вычисление всех рядов для 48, например, точек диагонали при наличии табличек-штрипсов по Биверсу — Липсону (2) не представляет затруднения.

Если из числа молекул в ячейке и условий симметрии следует, что некоторые атомы должны располагаться на пространственной диагонали ячейки, то разрез дает расстояния между ними; если же один из атомов находится в положении без параметра, то мы непосредственно получаем координаты всех атомов на диагонали (тройной оси).

Прекрасным примером является структура карбида бора $B_{12}C_3$, расшифрованная Г. С. Ждановым (3). Все три атома углерода в этой решетке должны лежать на тройной оси: один C_I в однократном и два C_{II} в двукратном положении. Г. С. Жданов помещает C_I на тройной оси, в центре ячейки, т. е. без параметра, и, исходя из ковалентного радиуса углерода, задает для C_{II} соответствующий параметр $z=0,38$, указывая на не совсем хорошее схождение.

Вычисляем соответствующий разрез, используя числовой материал Г. С. Жданова по интенсивностям отдельных отражений (табл. 1).

Таблица 1

Экспериментальные структурные амплитуды для карбида бора по Г. С. Жданову *

hkl	hkl	F^2	hkl	hkl	F^2	hkl	hkl	F^2	hkl	hkl	F^2
0111	010	15,4	0225	131	94	2243	131	66	2246	240	43,5
0003	111	204	1126	231	3,2	1342	031	51	0444	040	17,6
1012	110	62,4	0117	232	55	0228	242	92	2351	032	0
1120	011	40,9	3030	112	19	3036	330	86,5	3552	132	7
0114	121	132	1234	130	9,6	0336	141	—	4045	331	2,9
2021	111	193	3033	221	50,4	1237	241	61	202,10	442	34,8
1123	120	22	0333	030	43,5	3144	231	2,5	1,01,11	443	4,8
0222	020	2	2135	230	90,2	1129	342	20	3147	340	0
1015	221	2,9	1018	332	237	0441	131	64	4150	123	2
0006	222	35	2027	331	57,7	4042	222	112	2354	141	25
2024	220	7,8	2240	022	196	1345	140	21	3039	441	213
1231	021	12	0009	333	202	011,10	343	47	0339	252	—
2132	121	1,2	3141	122	48	2138	341	33			

* Помноженные на факторы повторяемости плоскостей (hkl).

В первом столбце приведены гексагональные индексы наблюдаемых интерференций; во втором — соответствующие ромбоэдрические индексы и в третьем — структурные амплитуды F^2 , умноженные на факторы повторяемости и приведенные к цифрам в пределах 200 для наилучшего использования табличек-штрипов.

В табл. 2 величины F_{hkl}^2 собраны в суммы, соответствующие различным возможным значениям $h+k+l$. В табл. 3 дан результат суммирования для половины диагонали (вторая половина — зеркальное повторение первой). Максимумы расположены на 5,5/48; 11/48; 16,5/48, т. е. 0,114; 0,228; 0,345 (в долях диагонали).

По общим принципам синтеза Патерсона заключаем, что расстояние $C_I - C_{II}$ равно 0,11, т. е. параметр $z=0,39$ — несколько больше, чем у Г. С. Жданова. Его параметр отвечает расстоянию $C_I - C_{II} = 12,12 \times 0,12 = 1,45 \text{ \AA}$, тогда как у нас получается 1,34 \AA . Так как обе связи у центрального углерода двойные, то можно думать (см. сводку соответствующих расстояний у Clark и Hoard (4), где для $C - C$ при двойной связи дается 1,33 \AA), что $z=0,39$ более правильно.

Второй максимум 11/48 дает расстояние между двумя атомами C_{II} , т. е. равен удвоенному расстоянию $C_I - C_{II}$.

Таблица 2

Сумма структурных амплитуд для различных сумм $h+k+l$

$h+k+l$	2	4	6	8	10	1	3	5	7	9	11
	62,4	132	35	237	47	15,4	204	2,9	55	202	4,8
	2	7,8	3,2	92	34,8	193	22	94	57,7	20	—
	1,2	9,6	86,5	33	—	12	50	90,2	61	213	—
	51	2,5	43,5	—	—	48	43	21	—	—	—
	112	17,6	—	—	—	64	66	2,9	—	—	—
	7	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ΣF^2	236	194	168	362	82	332	335	211	174	435	4,8

Третий максимум отвечает отмеченному Г. С. Ждановым совпадению проекций двух атомов бора. Диагональный разрез дает координату $z=0,33$, у Г. С. Жданова 0,36.

При расчете параметров карбида бора мы воспользовались приведенными в работе Г. С. Жданова значениями интенсивности (структурных амплитуд F^2) для максимального количества отдельных

Таблица 3

Разрез Харкера по тройной оси для карбида бора

Координаты в 48-х долях диагонали	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Функция Патерсона . .	848	672	287	63	122	285	299	50	16	45	186	268	218
Координаты в 48-х долях диагонали	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Функция Патерсона . .	128	106	177	248	246	181	129	134	155	143	88	76	

интерференций. В случае кристаллов высокой симметрии и с малым числом параметров предлагаемый нами разрез по нечетным осям дает хорошие результаты уже на основании одной дебаэграммы. Примером является решетка пирита FeS_2 . Берем стандартные данные из американского определителя ⁽⁵⁾, индицируем по обычному методу, сравнивая с индицированной дебаэграммой из сборника Горного института ⁽⁶⁾. При составлении сумм F_{hkl}^2 для разных $h+k+l$ необходимо учитывать, что интенсивности отражений от тождественных граней могут при этом попадать в разные суммы. Так, например, 8 граней октаэдра $\{111\}$ разбиваются на две группы: 2 грани удовлетворяют условию $h+k+l = \pm 3$, остальные 6 имеют $h+k+l = \pm 1$. Все 6 граней куба $\{100\}$ удовлетворяют условию $h+k+l = \pm 1$. Для ромбододекаэдра $\{110\}$ 6 граней имеют $h+k+l = \pm 2$ и для 6 граней $h+k+l = 0$.

В табл. 4 сделана разбивка всех кристаллографических тождественных (hkl) по разным суммам $h+k+l=0, 1, 2, 3$ и т. д.

Разрез Харкера по пространственной диагонали приведен в табл. 5, в которой сразу выделяется интенсивный максимум, очевидно, отвечающий расстоянию $Fe - S$. Параметр $u=0,386$ случайно точно сов-

Разбивка аналогичных отражений (hkl) пирита по разным суммам $h+k+l$

hkl	F^2	$h+k+l$							
		0	1	2	3	4	5	6	
111	52	—	6	—	2	—	—	—	
200	260	—	—	6	—	—	—	—	
210	100	—	6	—	6	—	—	—	
211	49	6	—	12	—	6	—	—	
220	198	6	—	—	—	6	—	—	
311	250	—	6	—	12	—	6	—	
222	120	—	—	6	—	—	—	2	
320	104	—	6	—	—	—	6	—	
321	80	6	—	6	—	6	—	6	
331	45	—	12	—	—	—	6	—	6 и т. д.

падает с приведенными в работе Parker'a и Whitehouse (7). Второй, менее значительный, максимум отвечает расстоянию $S-S$, а именно 0,24, при том же значении 0,24, приведенном в Strukturbericht. Это определение параметра так просто, что может быть введено в элементарный учебник рентгеноструктурного анализа.

При использовании дебаеграмм в качестве экспериментального материала для разреза Харкера кажущимся мешающим обстоятельством является невозможность различить на дебаеграмме интенсивность отражений hkl и khl . Этого различия не приходится делать для кубических кристаллов с лауэвской симметрией O_h (O_h, T_d, O), но оно кажется необходимым в случае лауэвской симметрии T_h (T_h и T).

Таблица 5

Разрез Харкера по пространственной диагонали для пирита FeS_2

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
402	348	239	125	60	44	52	58	54	53	63	71	74
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
67	59	61	78	104	120	118	100	80	67	58	66	

Так как индцировка нужна для разбивки интенсивности отдельных граней по разным суммам $h+k+l$, а эта разбивка будет одинакова для (hkl) и (khl), то хотя отражение, которое мы индицируем на дебаеграмме, как (hkl) будет наложением двух различных интенсивностей (hkl) и (khl), но разбивка их по разным $h+k+l$ будет в процентном отношении одинаковой — такой же, как от одного отражения (hkl).

Институт кристаллографии
Академии Наук СССР

Поступило
25 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Harker, J. Chem. Phys., 4, 381 (1936). ² H. Lipson and C. A. Beevers, Proc. Phys. Soc., 48, 772 (1936). ³ Г. Жданов и Н. Севастьянов, ЖФХ, 23, 326 (1943). ⁴ H. K. Clark and J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 65, 2117 (1943). ⁵ J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem. J., Anal., Ed., 10, 457 (1938). ⁶ А. К. Болдырев, В. И. Михеев и др., Зап. Ленинградск. горного ин-та, 11, в. 2 (1938). ⁷ H. M. Parker and W. J. Whitehouse, Phil. Mag., 7, 14, 939 (1932).