

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и Р. Г. МАТВЕЕВА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ БЕРИЛЛА МЕТОДОМ
ЧАСТИЧНЫХ ПРОЕКЦИЙ**

Структура берилла характеризуется 7 параметрами, и определение ее в 1926 г. было выдающимся событием, поскольку до тех пор в расшифрованных структурах число параметров не превышало 2—3. Авторы ⁽¹⁾ приписывали свой успех исключительно точному („абсолютному“) определению интенсивностей. Все же способ расшифровки был не прямой — большую роль сыграли заранее принятые твердые радиусы составляющих атомов, и прежде всего кислородов. В наше время не считают атомные (ионные) радиусы слишком жесткими и предпочитают определять атомные расстояния прямыми методами, чтобы чисто экспериментально судить каждый раз, в какой мере выдерживается их равенство сумме табличных радиусов. Общепризнано также, что прецизионное определение интенсивностей невозможно и всегда должно считаться с ошибкой в них не менее 25%. Соответственно этому сейчас представляются менее надежными прежние структурные методы, в которых, как в случае берилла, бралось ограниченное число рефлексов, например, от одной главной зоны плюс отражения разных порядков от пинакоида, и весь упор был на прецизионность интенсивностей. Современные методы удовлетворяются просто визуальной оценкой интенсивностей, но требуют максимального их числа; совпадение определяемой структуры с реальной следует не из абсолютного совпадения отдельных интенсивностей, а из удовлетворительного сходства расчетного и экспериментального графиков интенсивности, по возможности, для всех рефлексов, расположенных в порядке возрастания соответствующих углов θ ⁽²⁾.

Другим основным методом современного структурного анализа является синтез диаграмм атомного расположения, из которых координаты (параметры) прочитываются непосредственно. 15 лет назад такие синтезы выполнялись в виде проекций ячейки на координатные плоскости, и достоинством проекции считалось малое число рефлексов, нужных для ее синтеза, а именно, рефлексы одной зоны. С указанной точки зрения — стремления использовать максимальное число рефлексов — это как раз есть недостаток проекций. С 1936 г. большое применение находят методы разрезов через полную ячейку ⁽³⁾, обычно параллельно координатным плоскостям. Для разрезов нужны уже все рефлексы, но слабостью их является возможность фиксирования лишь атомов, определено лежащих в данной плоскости.

В 1945 г. было показано ⁽⁴⁾, что достаточно удобно строятся проекции на плоскость не полной ячейки, а ее доли: половины, трети и т. д. Частичные проекции также требуют всех рефлексов, что, с развитой точки зрения, делает их более точными. Важно другое их достоинство. Известно, что в большинстве структур зеркальным плоскостям макрокристалла соответствуют в микрокристалле плоскости скольжения. Так, в берилле мы имеем по высоте с ячейки два тождественных кремнекислородных кольца, центры которых расположены

на одной вертикали (шестерной оси), но одно кольцо повернуто относительно другого на угол $< 25^\circ$. При проектировании полной ячейки тождественные, но взаимно смещенные кольца накладываются, и число определяемых атомов увеличивается вдвое, а их отождествление за счет размазывания электронной плотности становится затруднительным. При проектировании половины ячейки мы выделяем только одно кольцо и находим координаты с соответственно возросшей точностью.

Метод частичных проекций был применен в настоящей работе для выяснения некоторых сомнительных деталей структуры берилла, о чем подробнее сказано далее.

Достаточность для полных проекций рефлексов одной зоны доказывается интегрированием выражения электронной плотности $\rho(x, y, z)$ от $-c/2$ до $+c/2$. При частичных проекциях интегрирование имеет пределами $-c/n$ и $+c/n$. При наличии центра симметрии

$$\begin{aligned} \sigma(x, y) &= \frac{2}{V} \int_{-1/n}^{1/n} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) c dz = \\ &= \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \frac{c}{2\pi l} \left[\sin 2\pi \left(hx + ky + \frac{l}{n} \right) - \sin 2\pi \left(hx + ky - \frac{l}{n} \right) \right] = \\ &= \frac{2c}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \frac{1}{\pi l} \sin 2\pi \frac{l}{n} \cos 2\pi(hx + ky). \end{aligned}$$

Так как $\lim_{l \rightarrow 0} \left[\frac{\sin 2\pi \frac{l}{n}}{\pi l} \right] = \frac{2}{n}$ и имея в виду, что в берилле (горизонтальная зеркальная плоскость) $F_{hkl} = F_{hkl}$, то

$$\begin{aligned} \sigma(x, y) &= \frac{2c}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \frac{2}{n} F_{hk0} \cos 2\pi(hx + ky) + \\ &+ \frac{2c}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2}{\pi l} F_{hkl} \sin 2\pi \frac{l}{n} \cos 2\pi(hx + ky) = \\ &= \frac{2c}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \left[\frac{2}{n} F_{hk0} + \frac{2 \sin \frac{2\pi}{n}}{\pi} F_{hk1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2 \sin \frac{4\pi}{n}}{2\pi} F_{hk2} + \frac{2 \sin \frac{6\pi}{n}}{3\pi} F_{hk3} + \dots \right] \cos 2\pi(hx + ky) = \\ &= \frac{2c}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} B_{hk} \cos 2\pi(hx + ky), \end{aligned}$$

если через B_{hk} обозначить сумму в квадратных скобках.

Сейчас выражение $\sigma(x, y)$ стало аналогичным выражению для полной проекции или для разреза. В полной проекции остается лишь первый член в каждой квадратной скобке; у всех F_{hkl} коэффициенты одинаковы по величине и по знаку при нулевом разрезе и знакопеременны при разрезе $z = c/2$. В частичной проекции все F_{hkl} имеют разные коэффициенты.

При интегрировании от $-c/4$ до $+c/4$, т. е. при проектировании половины ячейки:

$$B_{hk} = \frac{1}{2} F_{hk0} + \frac{2}{\pi} F_{hk1} - \frac{2}{3\pi} F_{hk3} + \dots$$

Для трети ячейки:

$$B_{hk} = \frac{1}{3} F_{h\bar{k}0} + \frac{\sqrt{3}}{\pi} F_{hkl} + \frac{\sqrt{3}}{2\pi} F_{h\bar{k}2} - \frac{\sqrt{3}}{4\pi} F_{h\bar{k}4} + \dots$$

Если для проекции полной ячейки нужны рефлексы только одной зоны, то при проектировании половины ячейки выпадают рефлексы четных слоевых линий (кроме нулевой); при проектировании трети ячейки выпадают рефлексы третьей, шестой и т. д. слоевой линии. Если интересующие нас атомы расположены вблизи нулевой линии, то мы их можем определить двумя способами, используя каждый раз неодинаковые рефлексы.

В нашем распоряжении были индицированные развертки (вейсенбергограммы) всех слоевых линий берилла. Знаки F были получены расчетом из данных Брэгга и Веста, в близости которых к истинным сомневаться нельзя. Два синтеза — проекции половины ортогексагональной ячейки и трети* — были выполнены штрипсовым методом со стандартным в СССР 50-балльным набором относительных интенсивностей.

В основной работе Брэгга и Веста даны следующие параметры: Si $p = 0,39$; $q = 0,12$; $O_{\text{вн}} u = 0,30$; $v = 0,24$; $O_{\text{нар}} x = 0,48$; $y = 0,15$; $z = 0,15$. В ортогексагональных осях: $P = 0,195$; $Q = -0,075$; $U = 0,15$; $V = 0,09$; $X = 0,24$; $Y = -0,09$; $Z = 0,15$.

Два горизонтальных синтеза дали: $P = 9 \frac{1}{4} : 48 = 0,193$; $Q = -3 \frac{3}{4} : 48 = -0,078$; $U = 7 : 48 = 0,146$; $V = 4,5 : 48 = 0,094$; $X_1 = 9 : 48 = 0,187$; $X_2 = 3,5 : 48 = 0,073$; $X_3 = 12 : 48 = 0,25$; $Y_1 = 15,5 : 48 = 0,323$; $Y_2 = 20,5 : 48 = 0,427$; $Y_3 = -5 : 48 = -0,104$.

Параметры получились совершенно одинаковыми из обоих синтезов, несмотря на внешнее различие последних. При проектировании от $-c/4$ до $+c/4$ границы полуячейки проходят через атомы Al, и они оказываются в синтезе (рис. 1) наибольшими пиками (105) в надлежащем месте ($8 : 48$ по оси x); для трети ячейки границы проектируемой области $-c/6$ и $+c/6$, и атомы Al не проявляются. В первом синтезе два наружных O перекрываются, и соответствующий пик сильнее, чем пик одинарного Si; во втором границы проектируемой области проходят через центры $O_{\text{нар}}$, значительная часть их электронов в синтезе не участвует, и пики $O_{\text{нар}}$ слабее пиков Si.

Нашим повторным анализом вполне подтвердились английские координаты атомов Si и $O_{\text{вн}}$, но координаты $O_{\text{нар}}$ оказались отличными. Три разных определения дают (в гексагональных координатах)

$$x = \frac{1}{3}(0,50 + 0,51 + 0,50) = 0,503 \text{ и } y = \frac{1}{3}(0,146 + 0,136 + 0,146) = 0,143$$

против английских 0,48 и 0,15.

Так как $O_{\text{нар}}$ характеризуется также третьим (вертикальным) параметром, то при достаточно расходящемся значении двух горизонтальных интересно проверить и третий параметр. Был построен синтез (полная проекция) с лучом зрения по a . По горизонтальной оси синтеза определились атомы Si и $O_{\text{вн}}$. В точках $(\frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ атомы Al. Атомы $O_{\text{нар}}$ получались на уровнях $6 \frac{3}{4} : 48$ и $6 \frac{1}{2} : 48$. Последний максимум особенно силен, поскольку он есть проекция двух перекрывающихся $O_{\text{нар}}$. Таким образом, параметр z оказался 0,138 против 0,15, приводимых у Брэгга и Веста и взятых ими из одномерного синтеза.

* Так как кремнекислородные кольца лежат в нулевой плоскости структуры берилла и высота кольца 0,3 c , то и в полуячейке и в трети кольцо умещается полностью.

Хотя параметры Si и O_{вн} у нас совпадали с английскими, но, как показывает рис. 1, расположение Si в отношении двух соседних O_{вн} явно асимметрично. Англичане дают для обоих расстояний Si—O_{вн} по 1,58 Å, тогда как простая подстановка их же параметров в формулу расстояний дает 1,54 и 1,68 Å в согласии с визуальной асимметрией синтеза. Поскольку наши параметры совпадают с английскими и поскольку они одинаково следуют из обоих синтезов, не видно никаких оснований к их усреднению.

Можно думать, что английские авторы считали необходимым, чтобы кольцо [Si₆O₁₈] было максимально симметричным, но тогда возникает вопрос, почему симметричные кольца занимают в структуре несимметричные положения. При асимметричных кольцах ($\frac{6}{m}$) симметрия целого ($\frac{6}{m} mm$) достигается сопряжением двух асимметричных колец с помощью вертикальных плоскостей скользящего отражения.

Расстояния между соседними O_{вн} у нас 2,54 Å — одинаковые с английскими. Вертикальное расстояние между двумя O_{нар} благодаря уменьшению параметра z у нас 2,53 Å против 2,70 Å. Расстояние Si—O_{нар} получилось 1,60 Å против 1,58 Å. Расстояния между O_{нар} и O_{вн} у нас 2,58 Å и 2,74 Å в согласии с резкой асимметрией рис. 1. У англичан оба 2,54 Å (расчет по их параметрам дает 2,50 и 2,58 Å).

Расстояние Al—O получилось 1,95 Å против 1,94 Å. Некоторое опускание O_{нар} скомпенсировано приближением к Al атомов O_{нар} по горизонтали. Для

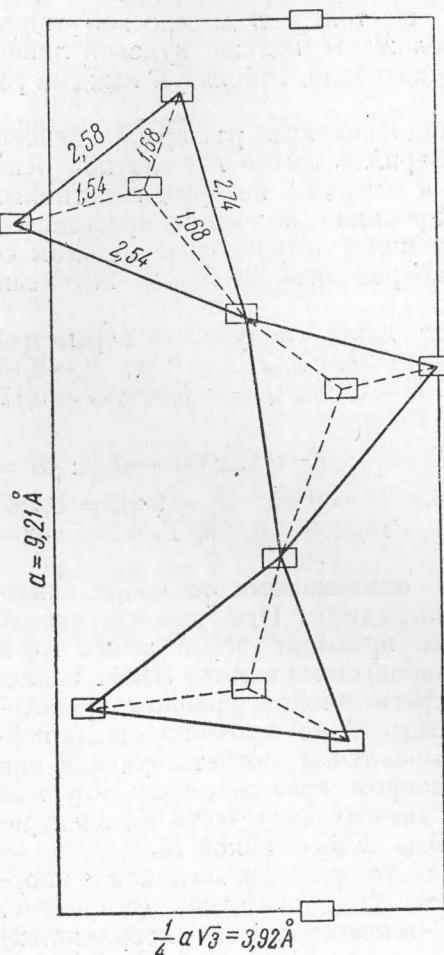


Рис. 1

Be—O мы получим 1,64 Å вместо 1,64 Å (BeO) это расстояние 1,64 и 1,66 Å и таково же (1,65 Å) оно в структуре ближайшего аналога берилла — милярита ⁽²⁾. К тем же цифрам мы приходим, суммируя табличные радиусы Be (IV) + O = 0,31 + 1,33 = 1,64 Å. Ребра Be-тетраэдра 2,64; 3,06 и 2,45 Å против 2,91; 3,03 и 2,52 Å. Последнее ребро укорочено, как общее у Be-тетраэдра с Al-октаэдром.

Поступило
20 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. L. Bragg and J. West, Proc. Roy. Soc., 111 A, 691 (1926). ² Н. В. Белов и Е. Н. Белова, ДАН, 69, № 2 (1949); Н. В. Белов и Т. Н. Тархова, ДАН, 69, № 3 (1949); Н. В. Белов и Л. М. Беляев, ДАН, 69, № 9 (1949). ³ Н. В. Белов и В. И. Мокеева, Тр. Ин-та кристаллогр., 5, 13 (1949). ⁴ A. D. Booth, Trans. Farad. Soc., 41, 434 (1945).