

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. В. САНАДЗЕ и Г. С. ЖДАНОВ

**СПЕЦИАЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ ПРЯМОГО МЕТОДА
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 22 IV 1950)

Несмотря на принципиальную невозможность дать общий метод прямого рентгеновского определения координат атомов, разработан ряд приемов, позволяющих в отдельных случаях обойти эту трудность и найти искомые координаты. Так, для расшифровки структур гексагональных кристаллов с помощью векторных моделей, получаемых путем синтеза F^2 -рядов, Н. В. Белов и В. П. Бутузов⁽¹⁾ предложили использовать ряд закономерностей, вытекающих из простых геометрических свойств комплексов соответствующих пространственных групп. Для решения аналогичной задачи в отношении структур, содержащих тяжелые атомы и имеющих комплексы с кратностью 3 и выше, Биверс и Робертсон⁽²⁾ указали на возможность использовать симметрические свойства комплексов соответствующих пространственных групп и разработали „метод совпадений“. Мы описываем прямой метод, основанный на использовании псевдоцентров симметрии, возникающих на векторных моделях структур, содержащих тяжелые атомы. Этот метод был успешно применен при расшифровке структуры, в которой атомы занимали 2-кратные комплексы, с общим числом параметров 22.

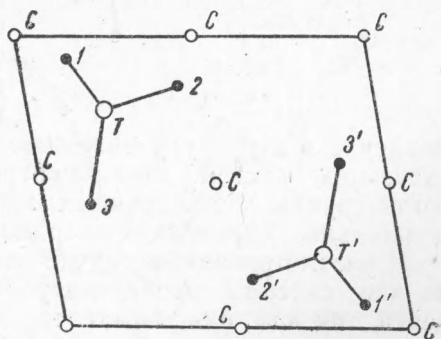


Рис. 1

Возьмем кристаллическую структуру, центросимметричную в объеме или проекции. На рис. 1 показаны две атомные конфигурации, связанные друг с другом преобразованием в центрах симметрии C . Около тяжелых атомов T и T' (с весами t) расположены группы из k легких атомов $1, 2, \dots, k$ с весами l . На векторной модели, соответствующей рассматриваемой атомной конфигурации, помимо начального максимума, возникает система максимумов, распадающихся на 3 подсистемы: подсистему главных максимумов τ с весами t^2 , подсистему средних максимумов λ с весами tl и подсистему слабых максимумов с весами l^2 , которую в дальнейшем не рассматриваем.

На рис. 2 показана векторная модель, соответствующая атомной конфигурации рис. 1 с подсистемой главных максимумов τ, τ' и подсистемой средних максимумов λ , часть которых обозначена арабскими цифрами.

Положение двух главных максимумов векторной модели однозначно определяет координаты тяжелых атомов $\pm(x_T, y_T, z_T)$. Положение $4k$ максимумов λ определяется разностями $\pm(x_i \pm x_T)$, $\pm(y_i \pm y_T)$, $\pm(z_i \pm z_T)$, в которые входят координаты легких атомов (x_i, y_i, z_i) . Однако по этим разностям невозможно однозначно определить координаты легких атомов. Из построения векторных моделей вытекает усложнение картины максимумов благодаря взаимному наложению исходных атомных конфигураций.

Векторная модель всегда обладает системой истинных центров симметрии ζ , независимо от того, имеет ли кристаллическая структура центр симметрии или нет. На векторной модели кристалла, обладающего системой центров симметрии S ,

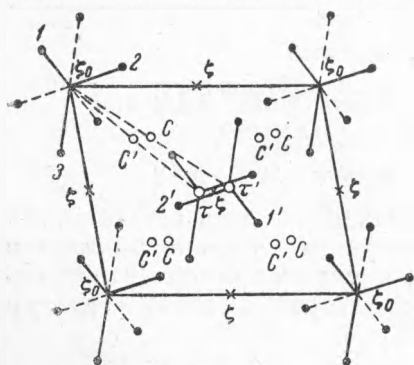


Рис. 2

помимо истинных центров симметрии ζ , возникает большое число систем псевдоцентров симметрии S, S', \dots . Псевдоцентры симметрии появляются в серединах каждого из междуатомных векторов, соединяющих пары центросимметричных атомов. Каждый псевдоцентр обладает тем свойством, что максимумы векторной модели, симметричные относительно псевдоцентра, дают точное воспроизведение максимумов атомной конфигурации. Наличие большого числа псевдоцентров, конечно, усложняет нахождение атомных конфигураций.

Введение в структуру тяжелых атомов выделяет несколько преобладающих систем псевдоцентров, относительно которых возможно найти группы симметричных максимумов векторной модели и, следовательно, определить координаты атомов.

В рассматриваемом случае двух тяжелых атомов возникают только две системы псевдоцентров симметрии S и S' , которые легко найти, так как они лежат на серединах векторов $\zeta_0\tau$ и $\zeta_0\tau'$, определяющих положения тяжелых атомов (см. рис. 2). Для одного из центров S отмечены пары симметричных максимумов $1'-1, 2'-2, 3'-3$. Максимумы, оставшиеся неотмеченными, также образуют симметричные пары, но уже относительно псевдоцентров другой системы S' . Обе системы максимумов из векторной модели эквивалентны друг другу и каждая из них при соответствующем наложении полностью совпадает с расположением максимумов атомной конфигурации (см. рис. 1). Помещая начало координат в псевдоцентре симметрии, однозначно определяем координаты атомов $\pm(x_i, y_i, z_i)$.

Изложенный метод был практически проверен при расшифровке структуры двойной соли калий-роданида ртути и позволил прямым путем однозначно определить координаты всех атомов.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я Карпова

Поступило
15 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Белов и В. П. Бутузов, ДАН, 37, 156 (1942). ² С. А. Beevers and J. H. Robertson, Acta Cryst., 3, 164 (1950).