

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. В. БЕЛОВ и В. И. МОКЕЕВА

**ОБЩИЙ МЕТОД РАСШИФРОВКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
С СИММЕТРИЕЙ D_{2h}^{16}**

Пространственная группа симметрии $D_{2h}^{16} = Pnma = Pbnm$ * исключительно распространена. К ней относятся структуры таких минералов, как оливин, топаз, силлиманит, юмит, хризоберилл, барит (целестин, англезит), арагонит (витерит, церуссит), антимонит; далее, важнейшие карбидные фазы: цементит, полуторный карбид хрома, карбид бора, и, наконец, ряд основных химических соединений: KNO_3 , $KMnO_4$, K_2SO_4 и их аналоги, перхлораты $RCIO_4$ и т. д., а также ряд органических соединений, например, все парафины C_nH_{2n+2} с нечетным n . Велико и число еще не установленных структур с этой же симметрией, и потому весьма важно, что именно для группы D_{2h}^{16} существует стандартный метод расшифровки, ведущий непосредственно к координатам (во всяком случае, наиболее тяжелых) атомов.

В примитивной ромбической группе D_{2h}^{16} двойные оси всех трех направлений винтовые, и потому, как хорошо известно из теории меж-атомных векторов (патерсоновских синтезов), наиболее эффективны сечения (харкеровские) через трехмерные синтезы Патерсона на высоте $z = 1/2$ и два аналогичных, поскольку на такие сечения выходят концы всех векторов между теми парами гомологичных атомов, которые связаны винтовой осью. Однако в группе $D_{2h}^{16} = Pbnm$ сечение $z = 1/2$ кажется малоэффективным в связи с другими особенностями группы. Ее единственными «настоящими» элементами симметрии, т. е. не содержащими трансляционных компонентов, являются, помимо центров симметрии, всего лишь две параллельных зеркальных плоскости. Только в этих плоскостях, помимо центров симметрии, возможны частные положения в данной группе с кратностью 4 — против кратности 8 общих положений. А так как более тяжелые атомы, находящиеся обычно в малом числе, оказываются в частных положениях (таковы положения $(MgFe)$, Si и большей части O в оливине, Ca в арагоните, трети атомов Fe в цементите, всех вообще атомов в антимоните, Fe , Ca , Si в ильваите)**; и притом в группе D_{2h}^{16} каждый сорт таких атомов распределен

* Установка $Pnma$ — стандартная табличная, установка $Pbnm$ — минералогическая, принятая по морфологическим особенностям — вытянутость кристаллов по оси c (= обычно оси какой-либо цепочки), в связи с чем соответствующий период в элементарной ячейке (=звено цепочки) — наименьший (в оливине, топазе, антимоните и даже в карбидных фазах, где по оси c вытянуты цепочки $\dots - C - C - C \dots$ и $\dots - B - B - B \dots$).

** Так как густо заселенные зеркальные плоскости (на высотах $z = 1/4, 3/4$) перпендикулярны к короткому ребру ячейки c , то остальные атомы (общего положения с кратностью 8) могут разместиться только посередине между этими плоскостями и, таким образом, во всех перечисленных ромбических структурах атомы расположены лишь на 4 уровнях, что на рентгенограммах отражается исключительно интенсивным рефлексом (004).

между двумя зеркальными плоскостями поровну, то в результате на уровень $z = 1/2$ выносятся концы большей части в с е х векторов между тяжелыми атомами (того же сорта или разного).

Положение, однако, резко улучшается за счет другой характерной черты группы $D_{2h}^{16} = Pbnm$. Как то следует из рис. 1, перпендикулярно к зеркальной плоскости (и параллельно оси 2_1) проходит клиноплоскость, и концы векторов между любой парой атомов, связанных этой клиноплоскостью, также выносятся на уровень $z = 1/2$, но с той особенностью, что все они попадают на линию $x = 1/2$. Более того, так как на средней линии сходятся по два пика (соответственно двум направлениям диагональных скольжений в клиноплоскости), то эти пики будут и более сильными.

Отбравши среди этих пиков какой-либо (в первую очередь, самый сильный), разыскиваем в том же разрезе $z = 1/2$ пик, который соответствует паре аналогичных атомов, но связанных винтовой осью. Так

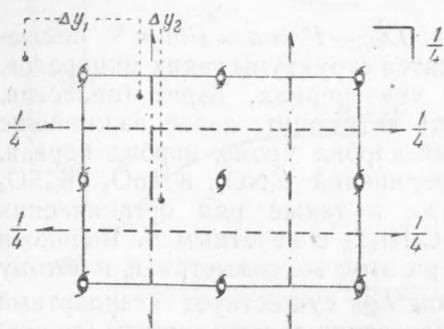


Рис. 1

как (рис. 1) клиноплоскость отстоит на $1/4 b$ от начала, а ось 2_1 проходит через начало, то координата Δy_1 пика, порожденного действием винтовой оси, и координата Δy_2 соответствующего пика, порожденного клиноплоскостью, связаны соотношением $\frac{\Delta y_1}{2} + \frac{\Delta y_2}{2} = \frac{1}{4}$ или $\Delta y_1 + \Delta y_2 = 1/2$. Если привлечши наше внимание на линии $x = 1/2$ пик имеет $\Delta y_2 = 15/48$, то пик, отвечающий оси 2_1 , надо искать на параллели к оси x в расстоянии от нее $\Delta y_1 = 9/48$. Если его координата Δx_1

будет, например, $6/48$, то по основной закономерности харкеровских разрезов координаты тяжелого атома $x = 3/48$ и $y = 4,5/48$.

Еще раз проверяем эти координаты при помощи третьей (орто-) плоскости скольжения. Пик, отвечающий концу вектора между гомологичными атомами, которые связаны ортоплоскостью, лежит в разрезе $z = 0$ на средней линии $y = 1/2$ (и потому он тоже усилен) и его Δx_2 связано с Δx_1 соотношением $\Delta x_1 + \Delta x_2 = 1/2$.

Получив координаты самых тяжелых атомов, строим диаграмму электронной плотности (проекцию на плоскость $Z = xy$) и ищем остальные атомы. Конечно, их можно найти по разобранному методу. Определение последующих атомов, однако, осложняется за счет тех «четырехзначностей» («4-ambiguities») (1), которые характерны для групп с двойными осями. Установив по указанному методу координаты x и y первого атома в отношении некоторой оси 2_1 , мы сразу же зафиксировали эту ось как ось z , но двойных осей одинакового рода и друг другу параллельных во всякой ромбической ячейке 4, и определив отстояние других атомов от оси 2_1 , мы на основании разреза не можем указать, от какой именно из четырех двойных осей эти координаты нужно откладывать, и первоначально должны принимать во внимание четыре возможных варианта.

В разрезах $x = 1/2$ и $y = 1/2$ не будет мешать распределение большинства (тяжелых) атомов по двум зеркальным плоскостям, но их значение уменьшается за счет указанных особенностей не группы $D_{2h}^{16} = Pbnm$, но соответствующих структур, в которых почти всегда атомы расположены только на четырех уровнях. Оба разреза $x = 1/2$ и $y = 1/2$, таким образом, могут нам дать каждый только по одной координате. В разрезе $x = 1/2$ клиноплоскость порождает от связанных ею гомологичных пар в зеркальных плоскостях пики на линии $z = 1/2$,

причем в те же точки (рис. 2) попадают и пики, порожденные осью 2_1 . В разрезе $y = 1/2$ плоскость скольжения становится пара-плоскостью со скольжением, параллельным 2_1 (рис. 3), и порождаемые ею пики * сосредоточиваются на линии $z = 0$ и снова с этими пиками совмещаются пики, порождаемые осью 2_1 .

Что касается атомов с кратностью 8 и располагающихся приблизительно посередине между двумя зеркальными плоскостями, то в разрезах $z = 0$ и $z = 1/2$ они играют одинаковую роль с атомами, кратность которых 4, но будут обладать как бы удвоенным атомным весом. В разрезах $x = 1/2$ и $y = 1/2$, клино- и орто-плоскости, попеременно, выведут соответствующие пики на те же линии $z = 1/2$ и $z = 0$, тогда как оси 2_1 дадут пики на линиях $z = 0$ и $z = 1/2$.

Таким образом, принципиально разрезы $x = 1/2$ и $y = 1/2$ могут помочь различить атомы общего положения и атомы частного положения.

После того как определены приближенные значения параметров в структуре с симметрией D_{2h}^{16} все параметры чрезвычайно удобно уточняются. Как выше указано, для этой группы характерно сосредоточение атомов и, во всяком случае, большинства тяжелых атомов в двух плоскостях симметрии, в каждой поровну. При построении проекций диаграмм электронной плотности часть атомов перекрывается, что сильно мешает точному их определению.

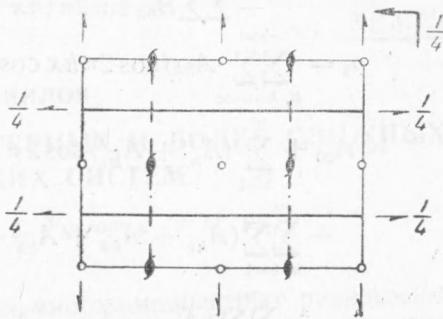


Рис. 2

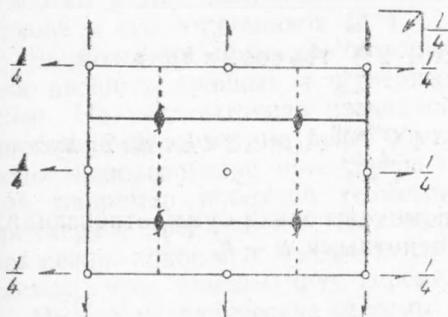


Рис. 3

В разрезе $x = 1/2$ и $y = 1/2$, попеременно, выведут соответствующие пики на те же линии $z = 1/2$ и $z = 0$, тогда как оси 2_1 дадут пики на линиях $z = 0$ и $z = 1/2$.

В разрезе перекрытия невозможны. Кроме того, так как для построения проекции требуются рефлексы от плоскостей только одной зоны, для разрезов же требуются интенсивности возможно большего числа рефлексов, то это

делает координаты, полученные из разреза, наиболее достоверными.

Так как в группе D_{2h}^{16} зеркальные плоскости не проходят через центр симметрии (начало), то построение разреза по этим плоскостям более затруднительно, чем для обычных разрезов через центры симметрии (т. е. на высоте $z = 0$ и $z = 1/2$), а именно, синтез распадается не на два, но на четыре частных синтеза.

Наличие в структуре центра симметрии позволяет сразу исключить члены с синусами и уменьшить вдвое число членов с косинусами:

$$\rho(xy^{1/4}) = F_{000} + \sum_{h,k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=1}^{\infty} F_{hkl} \cos 2\pi \left(hx + ky + \frac{l}{4} \right).$$

В зависимости от $l = 4n, 4n + 2, 4n + 1, 4n + 3$ мы будем иметь при F_{hkl} соответственно: $\cos 2\pi(hx + ky)$, $-\cos 2\pi(hx + ky)$, $-\sin 2\pi(hx + ky)$, $+\sin 2\pi(hx + ky)$.

* Как и выше, от тех гомологичных атомов, которые располагаются в зеркальных плоскостях, т. е. с кратностью 4.

$$\begin{aligned}
\rho(xy^{1/4}) &= F_{000} + \sum_{h, k=-\infty}^{+\infty} (F_{hk0} - 2F_{hk2} + 2F_{hk4} - \dots) \cos 2\pi(hx + ky) - \\
&- \sum_{h, k=-\infty}^{+\infty} (2F_{hk1} - 2F_{hk3} + 2F_{hk5} - \dots) \sin 2\pi(hx + ky) = \\
&= F_{000} + \sum \sum A_{hk} \cos 2\pi(hx + ky) - \\
&- \sum \sum B_{hk} \sin 2\pi(hx + ky) = F_{000} + \rho_1 - \rho_2. \\
\rho_1 &= \sum_{h, k=-\infty}^{+\infty} A_{hk} (\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky) = \\
&= A_{00} + \sum_{h=1}^{\infty} (A_{h0} + A_{\bar{h}0}) \cos 2\pi hx + \sum_{k=1}^{\infty} (A_{0k} + A_{0\bar{k}}) \cos 2\pi ky + \\
&+ \sum_{h, k=1}^{\infty} (A_{hk} + A_{\bar{h}k} + A_{h\bar{k}} + A_{\bar{h}\bar{k}}) \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \\
&- \sum_{h, k=1}^{\infty} (A_{hk} - A_{\bar{h}k} - A_{h\bar{k}} + A_{\bar{h}\bar{k}}) \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky.
\end{aligned}$$

Структурный фактор для группы $D_{2h}^{16} = Pbnm$ показывает, что в соответствии с четностью l скобка при косинусах равна $4A_{hk}$, если $h+k=2n$, и обращается в нуль при $h+k=2n+1$. Скобка при синусах равна $4A_{hk}$, если $h+k=2n+1$, и обращается в нуль при $h+k=2n$.

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= A_{00} + 2 \sum_{h=2}^{\infty} A_{h0} \cos 2\pi hx + 2 \sum_{k=2}^{\infty} A_{0k} \cos 2\pi ky + \\
&+ 4 \sum_{h, k=1}^{\infty} A_{hk} \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - 4 \sum_{h, k=1}^{\infty} A_{hk} \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky.
\end{aligned}$$

Одинарными и двойными штрихами помечены знаки сумм, отвечающих A_{hk} с четными и, соответственно, с нечетными $h+k$.

Аналогично

$$\begin{aligned}
\rho_2 &= \sum_{h, k=-\infty}^{+\infty} B_{hk} (\sin 2\pi hx \cos 2\pi ky + \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky) = \\
&= 2 \sum_{h=1}^{\infty} B_{h0} \sin 2\pi hx + 2 \sum_{k=1}^{\infty} B_{0k} \sin 2\pi ky + \\
&+ 4 \sum_{h, k=1}^{\infty} B_{hk} \sin 2\pi hx \cos 2\pi ky + 4 \sum_{h, k=1}^{\infty} B_{hk} \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky.
\end{aligned}$$

Разрезы на высоте $z=1/4$ через трехмерную диаграмму электронной плотности структуры с симметрией $D_{2h}^{16} = Pbnm$ играют основную роль при проверке современными методами классических структур, выполненных на заре рентгеноструктурного анализа более примитивными методами.

В двух последующих статьях будет показано применение развитых методов как для расшифровки новой силикатной структуры (ильваита), так и для проверки классической структуры (оливина).

Поступило
8 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. J. Вuerger, Journ. Appl. Phys., 17, 579 (1946).