

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

З. В. ЗВОНКОВА и Г. С. ЖДАНОВ

**ПРЯМОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАКОВ СТРУКТУРНЫХ
АМПЛИТУД**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 20 VII 1952)

Важной задачей рентгеноструктурного анализа сложных кристаллических соединений является развитие теории метода построения электронной плотности кристаллов.

Любую периодическую функцию, в данном случае электронную плотность кристалла, можно разложить в тригонометрический ряд и представить в виде:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{v} \sum_{h, k, l=-\infty}^{+\infty} F(h, k, l) e^{-2\pi i (hx+ky+lz)}, \quad (1)$$

где $\rho(x, y, z)$ — электронная плотность в данной точке с координатами x, y и z , измеренными в долях периодов элементарной ячейки, и h, k, l — кристаллографические индексы плоскости. Коэффициенты разложения $F(h, k, l)$, выраженные через атомную рассеивающую функцию f_j j -го атома, имеют вид:

$$F(h, k, l) = \sum_j^n f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (2)$$

Для элементарной ячейки, обладающей центром симметрии, выбранным за начало координат:

$$F(h, k, l) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (3)$$

Из расчета экспериментальных интенсивностей, которые пропорциональны квадрату структурных амплитуд, получают значения модулей структурных амплитуд $|F(h, k, l)|$. Разработан ряд специальных случаев прямых методов определения структуры по данным F^2 -рядов^(1, 2). Так, Г. С. Жданов и В. В. Санадзе дали метод расшифровки структуры для кристаллов, содержащих тяжелый атом. Известно, что принципиальная возможность определения фазового соотношения структурных амплитуд в виде их знаков следует из факта взаимосвязи структурных множителей. Обзор методов рентгеноструктурного анализа дан А. И. Китайгородским⁽³⁾. За последнее время описаны случаи расшифровки структур, использующие комбинацию серии неравенств для структурных амплитуд⁽⁴⁾ и ряд соотношений между структурными амплитудами $F(H)$, $F(K)$, $F(H+K)$ и $F(H-K)$, записанных в виде

равенств (5, 6). Полученное соотношение между знаками структурных амплитуд $S_H = S(S_K \cdot S_{H+K})$ действует только для единичных структурных амплитуд $u = F / \sum_1^n f_j$ при $|u_H| = |u_K| = |u_{H+K}| > 1,5 \sigma \approx 0,30$, где σ — средне-квадратичная величина единичного структурного множителя. Отсюда видна ограниченная область применения этих методов определения знаков структурных амплитуд.

В настоящей работе выведено принципиально новое соотношение между знаками структурных амплитуд, позволяющее прямым методом определить знаки структурных амплитуд и тем самым построить электронную плотность кристалла по F -рядам без промежуточного построения F^2 -рядов.

Прямой метод определения знаков структурных амплитуд основан на следующих соображениях. Из выражения (3) видно, что знаки $F(h, k, l)$ определяются знаками периодических тригонометрических функций, зависящих от координат атомов. Обозначим

$$\begin{aligned} \cos H_j &= \cos (h_1 x_j + h_2 y_j + h_3 z_j), \\ \cos K_j &= \cos (k_1 x_j + k_2 y_j + k_3 z_j), \\ \cos (H_j + K_j) &= \cos [(h_1 + k_1) x_j + (h_2 + k_2) y_j + (h_3 + k_3) z_j], \\ \cos (H_j - K_j) &= \cos [(h_1 - k_1) x_j + (h_2 - k_2) y_j + (h_3 - k_3) z_j]. \end{aligned} \quad (4)$$

Тогда для каждого j -го атома напишем

$$\cos (H_j + K_j) + \cos (H_j - K_j) = 2 \cos H_j \cos K_j. \quad (5)$$

Умножая на атомный фактор f_j и суммируя по всем атомам, получим соотношение между структурными амплитудами $F(H+K)$ и $F(H-K)$ в виде:

$$F(H+K) + F(H-K) = 2 \sum_j f_j \cos H_j \cos K_j. \quad (6)$$

Так как

$$F(H) \cdot F(K) = \left(\sum_j f_j \cos H_j \right) \left(\sum_p f_p \cos K_p \right), \quad (7)$$

то

$$F(H) \cdot F(K) \neq \sum_j f_j \cos H_j f_j \cos K_j.$$

Преобразуем выражение (6), вводя обобщенное среднее значение

$$\begin{aligned} \overline{C_H(K)} &= \frac{\sum_j \cos H_j \cos K_j}{\sum_j \cos H_j} : \\ F(H+K) + F(H-K) &= 2F(H) \overline{C_H(K)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Выделяя знаки структурных амплитуд, получим

$$\begin{aligned} S(H+K) |F(H+K)| + S(H-K) |F(H-K)| &= \\ = 2 S(H) |F(H)| S_H(\overline{K}) | \overline{C_H(K)}|. \end{aligned} \quad (9)$$

Формула (9) представляет основное соотношение между знаками и модулями структурных амплитуд. Анализ (9) показывает, что, если знаки $S(H)$ и $S_H(\bar{K})$ одинаковы, то для большей по модулю структурной амплитуды $F(H+K)$ или $F(H-K)$ знак $S(H+K)$ или $S(H-K)$ положителен, и наоборот, при разных знаках $S(H)$ и $S_H(\bar{K})$ знак $S(H+K)$ или $S(H-K)$ отрицателен.

Для определения знаков по формуле (9) необходимо, чтобы знак $S_{H_i}(\bar{K})$ для данного K оставался постоянным при изменении в H_i целочисленных индексов h_1, h_2 и h_3 . Покажем возможность выполнения этого требования на следующем примере. Рассмотрим формулу (9) для значений H_i , равных $H, H+K$ и $H+2K$. Отсюда получим следующие соотношения знаков структурных амплитуд

$$\begin{aligned} \text{I} \quad & \left\{ \begin{array}{ll} \text{а) } S(H) = S_H(\bar{K}) S(H+K), & \text{если } |F(H+K)| > |F(H-K)|; \\ \text{б) } S(H) = S_H(\bar{K}) S(H-K), & \text{если } |F(H+K)| < |F(H-K)|; \end{array} \right. \\ \text{II} \quad & \left\{ \begin{array}{ll} \text{а) } S(H+K) = S_{H+K}(\bar{K}) S(H+2K), & \text{если } |F(H+2K)| > |F(H)|; \quad (10) \\ \text{б) } S(H+K) = S_{H+K}(\bar{K}) S(H), & \text{если } |F(H+2K)| < |F(H)|; \end{array} \right. \\ \text{III} \quad & \left\{ \begin{array}{ll} \text{а) } S(H+2K) = S_{H+2K}(\bar{K}) S(H+K), & \text{если } |F(H+K)| > |F(H+3K)| \\ \text{б) } S(H+2K) = S_{H+2K}(\bar{K}) S(H+3K), & \text{если } |F(H+K)| < |F(H+3K)|. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Постоянство знаков $S_H(\bar{K})$, $S_{H+K}(\bar{K})$ и $S_{H+2K}(\bar{K})$ осуществляется при соотношении модулей структурных амплитуд $F(H+K)$, $F(H-K)$ и $F(H+3K)$ по условиям Ia и IIIa и при $F(H+2K) \approx F(H)$ по условию II.

Тогда

$$\begin{aligned} S(H) &= S_H(\bar{K}) S(H+K), \\ S(H+K) &= S_{H+K}(\bar{K}) S(H) = S_{H+K}(\bar{K}) S(H+2K); \\ S(H+2K) &= S_{H+2K}(\bar{K}) S(H+K). \end{aligned}$$

Так как знаки $S_H(\bar{K})$, $S_{H+K}(\bar{K})$ и $S_{H+2K}(\bar{K})$ равны, то равны и знаки структурных амплитуд $F(H)$ и $F(H+2K)$, т. е. $S(H) = S(H+2K)$. В случае переменности знаков $S_{H_i}(\bar{K})$ их следует исключить.

Таким образом, изменяя значения H и K , можно разбить структурные амплитуды на две группы с противоположными знаками. Следовательно, приходим к важному выводу о принципиальной возможности применения прямого метода определения знаков структурных амплитуд при любой величине их модуля. Значение полученного результата очевидно из того, что возможен целый ряд соотношений между знаками и модулями структурных амплитуд, которые могут быть использованы для определения знаков по предложенному методу.

Статистический вариант этого метода получим при замене обобщенного среднего $\overline{C_H(\bar{K})}$ на среднее арифметическое $\overline{\cos(\bar{K})} = \sum_j \cos K_j / n$. Тогда при усреднении знаков через различные параметры H и $H+K$ для разных K при большой величине модуля структурной амплитуды $F(K)$ и любых значениях модулей $F(H)$ и $F(H+K)$ найдем знаки $S(H) = \overline{S(\bar{K})} \cdot S(H+K)$. В частном случае при большой величине модулей структурных амплитуд $F(H)$, $F(K)$ и $F(H+K)$, получим

метод определения знаков структурных амплитуд (6) по вышеуказанной формуле $S_H = S(\overline{S_K \cdot S_{H+K}})$.

Целесообразность предложенного прямого метода определения знаков структурных амплитуд была подтверждена на примере ранее расшифрованной нами структуры роданида аммония NH_4SCN (?).

Поступило
6 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Санадзе, Г. С. Жданов, ДАН, 73, № 1 (1950). ² С. А. Beevers, J. H. Robertson, Acta Cryst., 3, 164 (1950) ³ А. И. Китайгородский. Усп. физ. наук, 46, № 1 (1952). ⁴ D. Harker, J. S. Kasper, Acta Cryst., 1, 70 (1948). ⁵ D. Sayre, *ibid.*, 5, 60 (1952). ⁶ W. H. Zachariassen, Acta Cryst., 5, 68 (1952). ⁷ З. В. Звонкова, Г. С. Жданов, ЖФХ, 23, 1945 (1949).