

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

И. М. РУМАНОВА

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКОВ «ОПОРНЫХ»
СТРУКТУРНЫХ АМПЛИТУД**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 26 IV 1954)

В 1952 г. Захариасен предложил прямой аналитический метод определения знаков структурных амплитуд для centrosymmetrichных кристаллов ⁽¹⁾, при помощи которого им же была определена моноклинная структура метаборной кислоты HBO_2 . С тех пор этим методом расшифровано несколько структур как в Советском Союзе, так и за рубежом ⁽¹⁻⁴⁾.

Из статистического уравнения Захариасена

$$S_{hkl} = S(\overline{S_{h_1k_1l_1} \cdot S_{h-h_1, k-k_1, l-l_1}})$$

или сокращенно

$$S_H = S(\overline{S_{K_1} \cdot S_{H-K_1}}), \quad (1)$$

где S_H , S_{K_1} и S_{H-K_1} — знаки структурных амплитуд, неизвестный знак S_H определяется через ранее известные знаки S_{K_1} и S_{H-K_1} , которые назовем «опорными». Нахождение «опорной» группы знаков, очевидно, становится первоочередной задачей рентгеноструктурного анализа кристаллов, к которым применимо равенство (1). До сих пор аналитическое определение опорных знаков выполнялось методом неравенств Харкера — Каспера, которому органически свойственен ряд серьезных недостатков, поскольку для него требуются весьма точные значения единичных структурных амплитуд, получение коих связано с трудностью, а часто и невозможностью учета ряда факторов (абсорбционного, температурного, экстинкции и др.).

Главный, однако, недостаток этого метода состоит в том, что с усложнением структуры и, следовательно, с уменьшением величины σ — среднеквадратичной величины единичных структурных амплитуд он становится неэффективным, в то время как статистические равенства оказываются вполне применимыми.

В настоящей работе изложен метод определения опорных знаков статистическими равенствами. Предлагаемый метод свободен от вышеизложенных затруднений, не требует приведения структурных амплитуд к абсолютным значениям и применим ко всем centrosymmetrichным структурам, кроме тех, которые характеризуются федоровскими группами C_i^1 , C_{3i}^1 , C_{3i}^2 .

Нашей задачей будет установить соотношение между знаками двух структурных амплитуд. Если доказано, что $S_{H_A} = S_{H_B}$ (или $S_{H_A} = -S_{H_B}$) для достаточного числа пар H_A и H_B , то, связав соответствующие равенства в цепочки (пример цепочки $S_{H_A} = -S_{H_B} = -S_{H_C} = S_{H_D}$), легко получим набор опорных знаков.

Предварительно разобьем все centrosymmetrichные структуры на три категории. В первую войдут структуры тех кристаллографических классов, которые характеризуются следующими соотношениями между

модулями и между знаками структурных амплитуд:

$$|F_{hkl}| = |F_{|h| |k| |l|}|, \quad (2)$$

$$S_{hkl} = f(hkl) \cdot S_{|h| |k| |l|}. \quad (3)$$

S_{hkl} — знак F_{hkl} , $S_{|h| |k| |l|}$ — знак $F_{|h| |k| |l|}$ и $f(hkl)$ — функция целочисленных аргументов, принимающая значения $+1$ или -1 и вполне определенная (табулированная) для каждой федоровской группы. В эту категорию входят все 65 федоровских групп классов O_h , T_h , D_{4h} и D_{2h} , а также при выборе ортогогексагональной системы осей — группы класса D_{6h} .

Для второй категории имеем

$$|F_{Ql}| = |F_{|Q| |l|}|, \quad (4)$$

$$S_{Ql} = f(hkl) S_{|Q| |l|}. \quad (5)$$

Здесь Q — частично обобщенный индекс, который заменяет двойку индексов hk^* . Помимо групп из классов D_{6h} , C_{6h} , C_{4h} и C_{2h} **, в эту категорию, при надлежащем выборе координатных направлений, войдут также группы класса D_{3d} , а всего 24 федоровские группы.

Для третьей категории возможно лишь равенство:

$$F_H = F_{\bar{H}}. \quad (6)$$

Сюда входят структуры с симметрией трех федоровских групп C_i , C_{3i} и C_{3i}^2 (на специальных равенствах для групп класса C_{3i} мы здесь не останавливаемся).

Пусть, согласно условию (1)

$$S_{\bar{H}_A} = S(\overline{S_{H_i} \cdot S_{H_j}}), \quad (7')$$

$$S_{\bar{H}_B} = S(\overline{S_{H_{i'}} \cdot S_{H_{j'}}}), \quad (7'')$$

где $H_A = H_i + H_j$, $H_B = H_{i'} + H_{j'}$, причем индексы H_i , H_j , $H_{i'}$, $H_{j'}$ как положительные, так и отрицательны. Стоящие в левой части (7) пары рефлексов с индексами H_A и H_B назовем «сопоставляемыми», стоящие в правой части пары с индексами H_i и H_j — «определяющими». Знаки S_{H_A} и S_{H_B} определим при помощи таких произведений $S_{H_i} \cdot S_{H_j}$ и $S_{H_{i'}} \cdot S_{H_{j'}}$, чтобы между членами правых частей равенств (7') и (7'') возможно было установить взаимосвязь. Тем самым найдем связь между S_{H_A} и S_{H_B} .

Для структур первой категории нужными произведениями в силу равенства (3) являются $S_{h_i k_i l_i} \cdot S_{h_j k_j l_j}$ и $S_{\pm h_i, \pm k_i, \pm l_i} \cdot S_{\pm h_j, \pm k_j, \pm l_j}$ (знаки $\pm$ во втором произведении обозначают, что любой из индексов может быть взят либо с плюсом, либо с минусом), и уравнения (7) принимают вид:

$$S_{h_A k_A l_A} = S(\overline{S_{h_i k_i l_i} \cdot S_{h_j k_j l_j}}), \quad (8')$$

$$S_{h_B k_B l_B} = S(\overline{S_{\pm h_i, \pm k_i, \pm l_i} \cdot S_{\pm h_j, \pm k_j, \pm l_j}}), \quad (8'')$$

где

$$\begin{aligned} h_A &= h_i + h_j, & k_A &= k_i + k_j, & l_A &= l_i + l_j, \\ h_B &= \pm h_i \pm h_j, & k_B &= \pm k_i \pm k_j, & l_B &= \pm l_i \pm l_j. \end{aligned} \quad (9)$$

* Для определенности за Q будем считать такой частично обобщенный индекс, в котором $h > 0$.

** В федоровских группах класса C_{2v} «необобщаемым» индексом является не l , но k .

Найдя ряд определяющих пар с индексами, удовлетворяющими условиям (9), мы в силу (3) получим соотношение между $S_{h_A h_A l_A}$ и $S_{h_B h_B l_B}$. Уравнения (9) показывают, в каких случаях возможно множество определяющих пар. Так как индексы h, k, l входят в (9) совершенно одинаковым образом, то ограничиваемся рассмотрением уравнений лишь для индексов h , т. е. четырех систем уравнений:

$$\left. \begin{aligned} h_A &= h_i + h_j \\ h_B &= h_i + h_j \\ h_A &= h_i + h_j \\ h_B &= h_i - h_j \end{aligned} \right\} \text{I} \quad \left. \begin{aligned} h_A &= h_i + h_j \\ h_B &= -h_i - h_j \\ h_A &= h_i + h_j \\ h_B &= -h_i + h_j \end{aligned} \right\} \text{II}$$

$$\left. \begin{aligned} h_A &= h_i + h_j \\ h_B &= h_i - h_j \end{aligned} \right\} \text{III} \quad \left. \begin{aligned} h_A &= h_i + h_j \\ h_B &= -h_i + h_j \end{aligned} \right\} \text{IV}$$

Очевидно, что системы (I) и (II) применимы лишь в случае, когда $|h_A| = |h_B|$ (I — к случаю $h_A = h_B$, II — к случаю $h_A = -h_B$). Обе системы сводятся к неопределенному уравнению:

$$h_i + h_j = h_A \quad (10)$$

и число решений для h_i и h_j теоретически бесконечно. Если же $|h_A| \neq |h_B|$, то возможно применять лишь системы (III) и (IV), имеющие по одному решению: для (III) $h_i = (h_A + h_B)/2 = h'$, $h_j = (h_A - h_B)/2 = h''$, для (IV) $h_i = h''$, $h_j = h'$.

Покажем, знаки каких рефлексов эффективнее всего сопоставлять, т. е. в каких случаях число «определяющих» пар максимально. Пусть

$$|h_A| \neq |h_B|, \quad |k_A| \neq |k_B|, \quad |l_A| \neq |l_B|. \quad (a)$$

Тогда число определяющих произведений в выражении (8') сводится к четырем: $S_{h'k'l'} \cdot S_{h''k'l''}$, $S_{h''k'l''} \cdot S_{h'k'l'}$, $S_{h'k'l'} \cdot S_{h''k'l''}$ и $S_{h''k'l''} \cdot S_{h'k'l'}$. Соответствующими произведениями для (8'') будут: $S_{h'k'l'} \cdot S_{h''k'l''}$, $S_{h''k'l''} \cdot S_{h'k'l'}$ и $S_{h'k'l'} \cdot S_{h''k'l''}$.

Если модули двух одноименных индексов у сопоставляемых рефлексов равны:

$$|h_A| = |h_B|, \quad |k_A| \neq |k_B|, \quad |l_A| \neq |l_B|, \quad (b)$$

то определяющие произведения в (8') имеют вид: $S_{h_i k_l l'} \cdot S_{h_j k_l l'}$ и $S_{h_i k_l l'} \cdot S_{h_j k_l l'}$, где h_i и h_j пробегает непрерывный ряд целых положительных и отрицательных значений согласно (10). Совокупность этих произведений образует два одномерных множества пар. Членами правой части (8''), соответственно, будут $S_{\pm h_i k_l l'} \cdot S_{\pm h_j k_l l'}$ и $S_{\pm h_i k_l l'} \cdot S_{\pm h_j k_l l'}$ (h_i, h_j для условия $h_A = h_B$; $-h_i, -h_j$ для $h_A = -h_B$).

В случае

$$|h_A| = |h_B|, \quad |k_A| = |k_B|, \quad |l_A| \neq |l_B| \quad (c)$$

произведения для (8') имеют вид $S_{h_i k_l l'} \cdot S_{h_j k_l l'}$ и составляют двумерное множество пар. Соответствующие произведения для (8''): $S_{\pm h_i, \pm k_l, l'} \cdot S_{\pm h_j, \pm k_l, l'}$.

Из вышеизложенного ясно, что возможность получения хорошей статистики для уравнений (8) — наилучшая при условии (c), менее обеспечена при (b) и совершенно неудовлетворительна при (a) (определяющие произведения в случае (a) показывают всегда, будь то верно или нет, что $S_{h_A} = S_{h_B}$). Чтобы получить цепочки знаков, следует сравнивать лишь рефлексy (c), причем неравным индексом, конечно, может быть любой из трех.

Обращаясь ко II категории структур и имея в виду соотношение (5), записываем уравнения (7) в виде:

$$S_{Q_A l_A} = S(\overline{S_{Q_i l_i} \cdot S_{Q_j l_j}}), \quad (11')$$

$$S_{Q_B l_B} = S(\overline{S_{\pm Q_i, \pm l_i} \cdot S_{\pm Q_j, \pm l_j}}), \quad (11'')$$

где

$$\begin{aligned} Q_A &= Q_i + Q_j & l_A &= l_i + l_j, \\ Q_B &= \pm Q_i \pm Q_j, & l_B &= \pm l_i \pm l_j. \end{aligned} \quad (12)$$

К уравнениям (12) полностью применимо сказанное об уравнениях (9). Легко видеть, что для сопоставления знаков рефлексов с индексами

$$|Q_A| \neq |Q_B|, \quad |l_A| \neq |l_B| \quad (a')$$

можно использовать лишь по два определяющих произведения: $S_{Q'i'} \cdot S_{Q''i'}$, $S_{Q'i''} \cdot S_{Q''i''}$ в (11') и, соответственно, $S_{Q'i'} \cdot S_{Q''\bar{i}'}$ и $S_{Q'i''} \cdot S_{Q''\bar{i}''}$ в (11'').

Для рефлексов с индексами

$$|Q_A| \neq |Q_B|, \quad |l_A| = |l_B| \quad (b')$$

произведения в уравнении (11') имеют вид $S_{Q'i_1} \cdot S_{Q''i_j}$ и составляют одномерное множество определяющих пар. Наконец, в случае, когда

$$|Q_A| = |Q_B|, \quad |l_A| \neq |l_B|, \quad (c')$$

произведениями для (11') будут $S_{Q'i_1} \cdot S_{Q''i_2}$, образующие двумерное множество пар.

Таким образом, выгоднее всего сравнивать пары типа (с') и значительно менее эффективны пары (b'). Пары (a') сравнивать нельзя. Для образования цепочек знаков необходимо сначала сопоставить рефлексы (с') и получить множество коротких цепочек, связывающих знаки $S_{Q_A i_1}, S_{Q_A i_2}, \dots, S_{Q_A i_n}$. Дальнейшее объединение разрозненных цепочек осуществляется сопоставлением рефлексов (b').

В отношении структур III категории легко показать, что условие (6) определяет в любом случае возможность лишь одной определяющей пары рефлексов и метод сопоставления здесь неприменим.

Для построения проекции электронной плотности на ту или иную координатную плоскость достаточно иметь набор опорных рефлексов с одним постоянным нулевым индексом. Очевидно, что у кристаллов I категории знаки таких опорных рефлексов определяются для всех трех случаев $0kl$, $h0l$ и $hk0$ через сравнение рефлексов типа (с), обеспечивающих хорошую статистику. У кристаллов II группы знаки опорных структурных амплитуд с индексами $0kl$ и $h0l$ определяются путем сравнения рефлексов (с'). Более затруднительно получить знаки опорных амплитуд $hk0$, поскольку здесь для сравнения могут быть использованы лишь рефлексы (b'); знаки S_{hko} определяются только в результате нахождения цепочек знаков S_{hkl} .

До сих пор мы оставляли в стороне вопрос о величине амплитуд определяющих рефлексов и оперировали лишь индексами этих рефлексов. Но равенство (1) выполняется с тем меньшей вероятностью, чем меньше значения модулей единичных амплитуд $|U_H|$, $|U_{K_1}|$ и $|U_{H-K_1}|$, и поэтому в качестве определяющих следует отбирать рефлексы с наиболее значительными единичными амплитудами.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Zachariasen, Acta Cryst., 5, № 1, 68 (1952). ² W. Cochran, R. Penfold Bruce, ibid., 5, № 5, 644 (1952). ³ Н. В. Белов, И. М. Руманова, ДАН, 89, № 5, 853 (1953). ⁴ Ю. Т. Стручков, А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова, ДАН, 93, № 4, 675 (1953).