Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

НОВЫЙ МЕТОД ПРЯМОГО СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 II 1955)

Под прямым методом структурного анализа мы подразумеваем такой метод, который позволяет установить расположение атомов в элементарной ячейке кристалла без привлечения каких бы то ни было гипотез о структуре и без использования моделей структуры.

Пересчитаем интенсивности диффракционных пятен в значения единичных структурных амплитуд $\hat{F}_H = 2\sum_{j=1}^{N/2} n_j \cos\alpha_j$, где $n_j = Z_j/\Sigma Z_j$; Z_j — атомный номер; $\alpha_j = 2\pi(\mathbf{H}\mathbf{r}_j)$; $\mathbf{H}$ — обратный вектор узла и $\mathbf{r}_j$ — радиус-вектор j-го атома.

Составим детерминант m-го ранга

$$D_m = \begin{vmatrix} 1 & \hat{F}_{12} & \hat{F}_{13} & \vdots & \hat{F}_{1m} \\ \hat{F}_{21} & 1 & \hat{F}_{23} & \vdots & \hat{F}_{2m} \\ \hat{F}_{31} & \hat{F}_{32} & 1 & \vdots & \hat{F}_{3m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \hat{F}_{m1} & \hat{F}_{m2} & \hat{F}_{m3} & \vdots & 1 \end{vmatrix}, \qquad (1)$$

где $\hat{F}_{ik} = \hat{F}_{ki}$ — единичная структурная амплитуда центросимметричного кристалла, соответствующая узлу обратной решетки $\mathbf{H}_i - \mathbf{H}_k$. Положим, кроме того, $\mathbf{H}_1 = 0$.

Можно доказать, что

$$D_m \geqslant 0 \qquad (2)$$

для любого m, так как все $n_j > 0$.

Как известно, любой детерминант может быть записан в форме

$$D_m = \sum (-1)^k \hat{F}_{1\alpha}\hat{F}_{2\beta}\ldots\hat{F}_{n\omega}, \qquad (3)$$

где $\alpha, \beta, \ldots, \omega$ пробегают все возможные $m!$ перестановок из чисел $1, 2, \ldots, m$, а k есть число инверсий в каждой перестановке.

Из рассмотрения (1) следует, что при известных значениях $\hat{F}$ по абсолютной величине значения D_m определяются знаками $\frac{(m-1)(m-2)}{2}$ «основных» структурных произведений (1) 3-го порядка. Примем в качестве «основных» структурные произведения $\hat{F}_{1j}\hat{F}_{jk}\hat{F}_{k1}$; обозначим их знаки через S_{jk}.

Нетрудно видеть, что знак любого слагаемого в (3) можно выразить через знаки S_{jk}. Например, знак $\hat{F}_{ij}\hat{F}_{jk}\hat{F}_{ki}$ совпадает со знаком $\hat{F}_{1i}\hat{F}_{ij}\hat{F}_{j1} \times \hat{F}_{1j}\hat{F}_{jk}\hat{F}_{k1} \times \hat{F}_{1k}\hat{F}_{ki}\hat{F}_{i1}$, т. е. равен $S_{ij} \times S_{jk} \times S_{ki}$. Знак $F_{mj}F_{nk}F_{jn}F_{kp}F_{lm}F_{pl}$ есть знак $(F_{1p}F_{pj}F_{j1}) \times (F_{1n}F_{nk}F_{k1}) \times (F_{1j}F_{jn}F_{n1}) \ldots$, т. е. есть знак $S_{mj} \times S_{nk} \times S_{jn} \times S_{kp} \times S_{lm} \times S_{pl}$. Составим детерминант m-го ранга (1) из амплитуд, абсолютное значение которых более некоторого a, и вычислим D_m для случая, когда все структурные произведения, кроме одного, положительны. Для простоты заменим все $|F|$ на a. После вычислений получим

$$D_m = 1 - \frac{m(m-1)}{2}a^2 - \sum_{k=3}^{m}(-1)^k\left[\frac{k-1}{k!}\frac{m!}{(m-k)!} - \frac{4(m-2)!}{(m-k)!\,(k-3)!}\right]a^k. \quad (4)$$

Составим, например, $D_{10}^{(-)}$. Для $m = 10$ степенями выше 6-й можно пренебречь:

$$D_{10}^{(-)} = 1 - 45a^2 + 208a^3 - 406a^4 + 336a^5 + 70a^6.$$

Обращение в нуль $D_{10}^{(-)}$ имеет место при $a = 0{,}21$. Итак, если все входящие в D_{10} амплитуды больше 0,21, то все структурные произведения достоверно положительны.

Чисто технической задачей является подсчет детерминантов разных рангов для случаев, когда 1 или 2 или 3 «основных» структурных произведения, входящие в детерминант, отрицательны.

Новый метод прямого структурного анализа заключается в следующем.

Из имеющегося экспериментального материала отбираем $(m-1)$ сильных структурных амплитуд. Образуем из них структурные произведения. Подсчитываем $D_m^{(-)}$ для величины a (беря среднюю или, из осторожности, наиболее слабую структурную амплитуду, вошедшую в структурное произведение). Отрицательное значение $D_m^{(-)}$ укажет, что все структурные произведения достоверно положительны. Без всяких проб будут решаться только те структурные задачи, в которых удается подобрать детерминанты со значением $D_m^{(-)} < 0$. Однако из приведенного примера видны большие возможности предложенного нового метода, который можно назвать методом отбора положительных структурных произведений.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Китайгородский, ДАН, **101**, № 1 (1955).