

В. В. ИЛЮХИН, Э. А. КУЗЬМИН, Е. Н. ТРЕУШНИКОВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

ВЫДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ВЕКТОРНОЙ МЕТОДОМ КРАТНЫХ ПИКОВ В КРИСТАЛЛАХ МОНОКЛИННОЙ СИНГОНИИ

В первоначальном алгоритме разложения векторной системы (в.с.) по (много)кратным пикам, разработанном в общем виде для триклинных кристаллов, на выбор ключевых пиков (векторов сдвига) не накладывалось никаких ограничений (¹). Подчеркивалось, что несущественно, чем обусловлена многократность: псевдосимметрией (равные и параллельные отрезки) или истинной симметрией. В первом случае выбор векторов $\mathbf{r}_{N_1}$ и $\mathbf{r}_{N_2}$ был независим и до известной степени произволен, т. е. выбор вектора $\mathbf{r}_{N_2}$ никак не связывался с положением конца вектора $\mathbf{r}_{N_1}$ (в силу независимого расположения отрезков (пар точек) в ячейке при кратности Федоровской группы (ф. гр.), равной 1 или 2).

Весьма существенно, что учет симметрии (в кристаллах нижешей и средней сингоний) позволяет дать рецепты для выбора вторых векторов сдвига $\mathbf{r}_{N_2}$, после того как выбран первый вектор $\mathbf{r}_{N_1}$.

Необходимо подчеркнуть, что обращение к кратным пикам и разработку соответствующего алгоритма расшифровки функции Патерсона симметричных кристаллов отнюдь не следует считать надуманными. На функции Патерсона для структур с большим числом атомов близкой рассеивающей способности могут проявляться лишь кратные пики (²) (и обычное, одношаговое выделение основной системы (о.с.) по единичным векторам просто невозможно). Положение становится еще более затруднительным при сложении обоих эффектов, псевдосимметрии и симметрии, т. е. при наличии в независимой области ячейки симметричных кристаллов * нескольких равных и параллельных отрезков. С учетом этих неблагоприятных моментов проследим алгоритм выделения о.с. на примере ф. гр. моноклиной сингонии.

По общему ходу (и этапам) алгоритма все моноклинные структуры разбиваем на четыре группы (по симметрии): примитивные ацентричные, примитивные голоэдрические, центрированные — те и другие. Наборы пиков взаимодействия и связи одинаковой кратности получаются по рецептам (³).

1. Для четырех примитивных ацентричных ф. гр. Pm , Pc , $P2$ и $P2_1$ двукратные пики в в.с. возникают, если «случайно» для (двух) базисных отрезков ** о.с. $11'$ и $33'$ выполняется условие

$$\mathbf{r}_{11'} = \mathbf{r}_{33'}. \quad (1)$$

При произвольном положении этих отрезков по отношению к элементам симметрии (общий случай A , рис. 1), в независимой части в.с. обязательно присутствуют два двукратных вектора: один — на концах линейки, проходящей через начало, и второй — в середине линейки, параллельной первой (⁴). Если за первый вектор ($\mathbf{r}_{N_1} = I$) мы выбрали проявившийся на патерсоновском фоне вектор на линейке, проходящей через начало

* Здесь и в дальнейшем словами «симметричный кристалл» обозначаем кристалл моноклиной (и выше) симметрии.

** Пара точек $1(x_1y_1z_1)$ и $1'(x_1'y_1'z_1')$ составляет один отрезок, и пара $3(x_3y_3z_3)$ и $3'(x_3'y_3'z_3')$ — другой.

координат, то в качестве второго вектора сдвига ($r_{N_2} = II$) выбираем вектор (той же кратности $N_2 = N_1 = 2$) в середине параллельной линейки, сохранившийся на $M_2(r_{N_1})$. На $M_2 = \min \{M_2(r_{N_2}), M_2(r_{N_1})\}$ «переплетаются» две копии о.с.— прямая и инвертированная. Для фиксации одной из них (безразлично какой) следует или локализовать элементы симметрии ф. гр. внутри одной из копий, или подключить к элементам, общим для обеих копий (параллелограмм на векторах r_{N_1} и r_{N_2}) любую точку или любой отрезок из проявившихся на $M_2(r_{N_1})$.

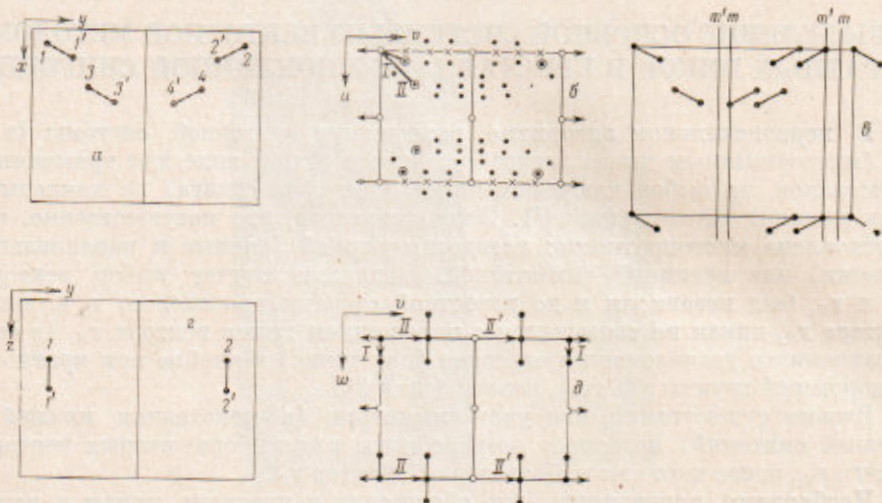


Рис. 1. Федоровская группа Pm . Вариант А. О.с. (а) и в.с. (б). Выделены отрезки, удовлетворяющие условию (1), и векторы сдвига. $\sigma - M_2 = M(M_2(I), M_2(II))$; показаны элементы симметрии прямой (m) и инвертированной (m') о.с. Вариант В. о.с. (в) и в.с. (г). Показаны векторы сдвига

Условие (1) также осуществляется, когда отрезок о.с. ($11'$) занимает частное положение по отношению к элементам симметрии:

$$x_1 = x'_1, \quad y_1 \neq y'_1, \quad z_1 = z'_1, \quad (2)$$

отрезок перпендикулярен плоскости m (случай Б) и

$$x_1 \neq x'_1, \quad y_1 = y'_1, \quad z_1 \neq z'_1, \quad (3)$$

отрезок параллелен плоскости m (случай В).

Б. В соответствующей в.с. все пики (как связки, так и взаимодействия) будут располагаться на линейках в харкеровском проколе $0v0$.

В. В в.с. проявятся двукратные пики в центрах линеек, пересекающих $0v0$ (в плоскостях $u0w$ и параллельной ей). Алгоритм выделения о.с. в обоих случаях (Б и В) одинаков: концы обоих двукратных векторов используются (в любой последовательности) в качестве ключевых пиков для построения M_2 и M_3 (рис. 1г). Этапы алгоритма в ф. гр. $P2$, Pc , $P2_1$ тождественны таковым для ф. гр. Pm^* , при соответствующих переходах искомым векторов из прокола $0v0$ (Pm) в $0v^{1/2}$ (Pc) и из сечения $u0w$ ($P2$) в $u^{1/2}w$ ($P2_1$).

В в.с. остальных моноклинных ф. гр. (даже в отсутствие базисных отрезков, подчиняющихся условию (1)) будут возникать двукратные пики связки и взаимодействия, обусловленные симметрией. Они в первую очередь и проявляются среди патерсоновского фона.

* Ось моноклинности — ось b . Плоские рисунки (чертежи) одинаковы для Pm и $P2$ (проекция yz), Pm и Pc (проекция xu), Pc и $P2_1$ (проекция yz) при различающейся третьей координате. Последнее не мешает иллюстрировать шаги выделения о.с. в остальных группах плоскими чертежами «ведущей» группы Pm .

II. В случае centrosимметричных примитивных групп $P2/m$, $P2/c$, $P2_1/m$, $P2_1/c$ для любой произвольной пары точек о.с. $x_1y_1z_1$ (т. 1) и $x_1'y_1'z_1'$ (т. 1') в независимой части в.с. содержится два однократных пика связки (из-за центра инверсии), лежащие на концах линейки, четыре двукратных пика взаимодействия (все в общем положении) и еще четыре двукратных пика связки, расположенные попарно в конкретных харкеровских сечениях (рис. 2а, б). Здесь также за «ведущую» следует принять симморфную группу $P2/m$, и конкретизация алгоритма для каждой

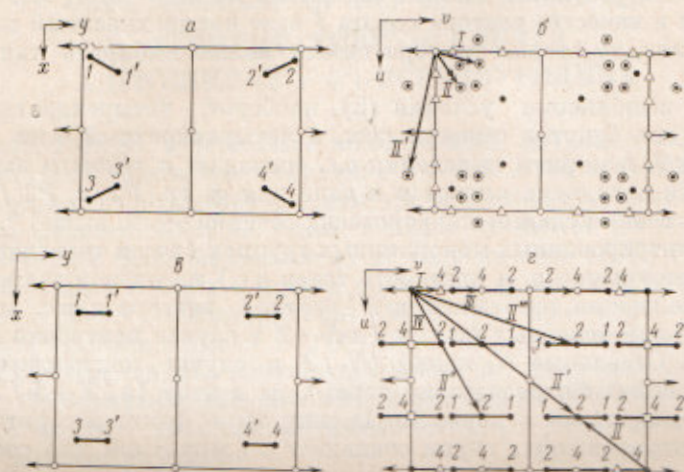


Рис. 2. Федоровская группа $P2/m$. Приведены о.с. для варианта А (а) и Б (б) и соответствующие им в.с. (в, г). Указаны векторы сдвига

ф. гр. связана с изменениями патерсоновских карт из-за скользящих компонентов, т. е. харкеровские сечения, к которым привязан выбор векторов, в каждой группе будут свои ($0v0$ и $u0w$ — в ведущей $P2/m$, $0v^{1/2}$ и $u0w$ — для $P2/c$, $0v0$ и $u^{1/2}w$ — для $P2_1/m$, $0v^{1/2}$ и $u^{1/2}w$ — для $P2_1/c$). Алгоритм выделения в случае этих групп более сложен, чем для ацентричных, поскольку нужно считаться с несколькими равноправными вариантами выбора первого кратного пика, но тем не менее и здесь можно выделить общие этапы для всех групп.

А1. Если первым вектором сдвига выбран любой вектор из кратных пиков взаимодействия, то в качестве вектора II необходимо взять вектор до пика взаимодействия из того же набора, но не имеющего ни одной общей координаты с первым (см. (3) с оговоркой, что этот вектор обязательно проявится на $M_2(r_{N_1} = I)$).

А2. Вектор I — вектор до пика связки в одном из харкеровских сечений, тогда вектор II — вектор до любого из двух пиков связки, лежащих в другом харкеровском сечении (и также выделившихся на $M_2(I)$).

В обоих случаях на $M_1 = M\{M_2(r_{N_1} = I), M_2(r_{N_2} = II)\}$ выделяется единственная о.с., и элементы симметрии однозначно определяют начало.

Б. При выполнении в о.с. условия (2) все патерсоновские векторы должны лежать в плоскостях (и на линиях), параллельных харкеровским сечениям (проколам). При этом в харкеровском сечении $u0w$ двукратные пикс связки слагаются в четырехкратный, а в проколе $0v0$ возникнут два четырехкратных пика взаимодействия (3). Естественно, что именно они и будут выделяться на фоне патерсоновского синтеза.

Б1. Пусть в качестве вектора сдвига I выбран мощный пик в сечении $0v0$. Строим $M_2(r_{1v})$ (рис. 2в, г). Если за второй вектор сдвига — II — выбран тот, который упирается в слабый (двукратный) пик в сере-

динах линейек в общем положении, то $M_1 = \min\{M_2(I), M_2(II)\}$ сразу выделяет о.с.

Б2. Однако в реальной функции Патерсона даже двукратные пики могут не проявляться (см. ⁽⁴⁾), и естественно обратиться снова к мощному пику взаимодействия (III) на том же харкеровском проколе $0v0$. $M_1 = \min\{M_2(I), M_2(III)\}$ выделяет две копии о.с. Чтобы отобрать одну копию, обратимся к последнему мощному пику — пику связки — в харкеровском сечении $u0w$ — IV и строим $M_1 = \min\{M_2(I), M_2(IV)\}$. Окончательный результат должен вывиться на $M_1 = \min\{M_1, M_1\}$.

Б3. Если в качестве вектора сдвига I взят четырехкратный пик связки в сечении $u0w$, то вторые вектора сдвига можно выбирать также и по рецепту А2.

В. При выполнении условия (3), наоборот, четырехкратные пики взаимодействия будут в сечении $u0w$, а четырехкратный пик связки — в проколе $0v0$. Алгоритм выделения о.с. совпадает с таковым варианта Б. Эти же шаги алгоритма остаются в силе для ф. гр. $P2/c$, $P2_1/m$, $P2_1/c$ (при «естественном сдвиге» харкеровских сечений — см. выше)*.

III. В центрированных моноклинных группах (косая трансляция C увеличивает вдвое и число, и кратность точек в.с.) на первом этапе алгоритма при нахождении изображения N_1 -кратного вектора в в.с. выделяется только N_1 копий основных систем (и $N_1/2$ в случае centrosymmetric структуры). Остальные N_1 копий ($N_1/2$ в случае centrosymmetric системы) сдвинуты относительно первых на вектор $(a/2 + b/2)$ и, следовательно, совпадают с первыми. В силу этого факта алгоритм выделения для центрированных групп совпадает с алгоритмом для соответствующих примитивных с одним изменением: за счет удвоения числа точек центрированной в.с. количество вариантов выбора векторов сдвига (для выделения о.с.) на втором этапе должно увеличиваться вдвое (против соответствующей примитивной). Таким образом, для ацентричных центрированных групп первым вектором сдвига может быть любой двукратный пик; на $M_2(I)$ выделяются две копии основной системы — прямая и инвертированная. «Вырезание» одной копии основной системы осуществляется аналогично описанному выше для группы Pm (вариант А, Б, В).

Алгоритм выделения о.с. в рамках двух голоэдрических федоровских групп с C -решеткой Бравэ, $C2/m$ и $C2/c$, легко получается из алгоритма для $P2/m$ (или Cm) с учетом всех изменений, вызванных C -трансляцией (или центром симметрии).

Предложенный алгоритм привел к успеху при расшифровке функций Патерсона моноклинных кристаллов Na_2ZrSiO_5 , $Ca_3SiO_4Cl_2$, $Na_2Ca_3Si_3O_{10}$, $K_2Cr_2O_7$.

Авторы выражают благодарность В. П. Головачеву за участие в дискуссии и помощь в работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 9, 820 (1968); ДАН, 182, 1067 (1968); ДАН, 189, 774 (1969). ² В. В. Илюхин, Б. Н. Гречушников, Н. В. Белов, ДАН, 201, № 4 (1971). ³ С. В. Борисов, Кристаллография, 9, 603 (1964). ⁴ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 193, № 3 (1970); ЖСХ, 11, 943 (1970).

* В группах $P2/c$ и $P2_1/c$ добавляется случай Γ : отрезок лежит в плоскости скольжения. О.с. выделяется в два этапа — по векторам I и IV (рис. 2). Подключение третьего вектора III излишне, так как он тождественно равен трансляции $c/2$.