

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Э. А. КУЗЬМИН, В. П. ГОЛОВАЧЕВ, В. В. ИЛЮХИН,
академик Н. В. БЕЛОВАЛГОРИТМ РАСШИФРОВКИ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА
ПО МЕТОДУ РОМБОВ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ МЛАДШИХ
(МОНОКЛИННОЙ И РОМБИЧЕСКОЙ) СИНГОНИЙ

Алгоритм расшифровки реальной функции Патерсона по произвольным векторам сдвига для самого общего случая кристаллов триклинной сингонии дан в ^(1, 2). В симметричных кристаллах учет соответствующих закономерных (из-за симметрии) связей между максимумами на патерсоновских синтезах позволяет при произвольном первом векторе почти однозначно выбрать последующие векторы сдвига и тем самым фиксировать этапы построения функций выделения. Ниже разобран алгоритм расшифровки непрерывной функции Патерсона для более симметричных (моноклинные и ромбические) кристаллов младших сингоний *. Представим распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в виде совокупности областей, относящихся к индивидуальным атомам $\rho(\mathbf{r}) = \sum_k \rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$ или сокращенно

$$\sum_n \sum_k \rho_n(\mathbf{r}_k) \quad (\text{все обозначения по } ^{(3)}).$$

Отрезок, соединяющий пару базисных атомов, будет минимальным фрагментом структуры, который определяет качественно полный набор пиков функции Патерсона; последнюю по ⁽³⁾ можно представить в виде двух сумм:

$$P(\mathbf{r}) = \sum_{n, n'=1}^{N_0} \sum_{k, k'=1}^{k_0} p_{nn'}(\mathbf{r}_{kk'}) = \sum_{n=1}^{N_0} \left(\sum_{k=1}^{k_0} \sum_{k'=1}^{k_0} p_{nn}(\mathbf{r}_{kk'}) \right) + \\ + \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq n'}}^{N_0} \sum_{n'=1}^{N_0} \left(\sum_{k=1}^{k_0} \sum_{k'=1}^{k_0} p_{nn'}(\mathbf{r}_{kk'}) \right). \quad (1)$$

Здесь

$$p_{nn'}(\mathbf{r}_{kk'}) = \int_V \rho_n(\mathbf{r}_k) \rho_{n'}(\mathbf{r}_{k'}) d\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_{kk'} = \mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k;$$

N_0 — число базисных атомов, k_0 — кратность ф.г. Объединенные этим выражением патерсоновские пики (связки — первое слагаемое и взаимодействия — второе слагаемое) образуют характерную для каждой федоровской группы (ф.г.) совокупность ромбов, положение и «узор» которых задан элементами симметрии ф.г. и их отстоянием от базисного отрезка.

Главный — первый — этап расшифровки патерсоновской функции, а именно отыскание ключевых пиков, сводится в симметричных кристаллах к выделению полной системы ромбов, отвечающей базисному отрезку, и тем самым к проверке наличия межатомных векторов между $2k_0$ атомами структуры **. Решается этот этап в два приема: сначала через построение

* В данном сообщении — при выполнении двух условий: кратность векторов сдвига обусловлена лишь симметрией ф.г. и сами они не входят в цепочки патерсоновских пиков.

** При выделении в целях наглядности используем всю функцию $P(uvw)$, хотя для получения характерного узора ромбов достаточно ⁽⁴⁾ отдельных ее сечений.

функций выделения локализуются ромбы пиков, отвечающие элементам симметрии данной ф.г., и далее — в процессе согласования основного и сателлитных ромбов — устанавливается положение исходного отрезка относительно начала координат.

По признаку различия основных и сателлитных ромбов в соответствующих функциях Патерсона, алгоритм выделения ромбов конкретизируется нами (в симметричных кристаллах) в каждом из пяти типов, объединяющих следующие ф.г.: 1) моноклинные ацентричные; 2) моноклинные голоэдрические; 3) ромбические класса подковы; 4) ромбические осевые (класс ромбического тетраэдра); 5) ромбические класса кирпича.

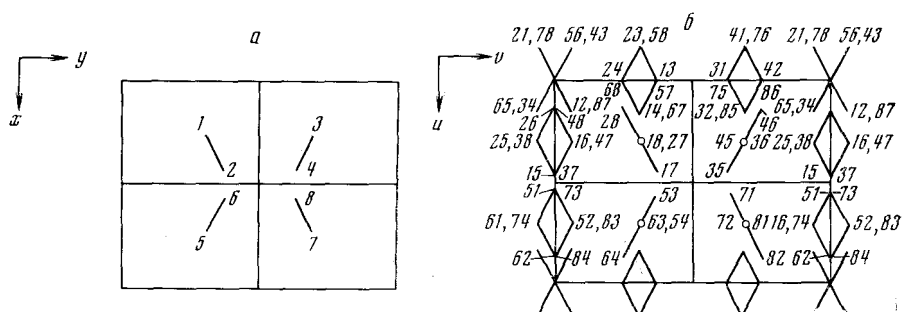


Рис. 1. а — общая схема (проекция xy) расположения базисного отрезка $p_1 - p_2$ относительно элементов симметрии в ф.г. $P2/m$, $P222$, $Pmmm$. На схеме последней группы, чтобы не загромождать чертеж, опущены точки, связанные с приведенными плоскостью m_z (те же цифры, но со штрихами); б — соответствующая рис. 1а функция Патерсона. Для группы $Pmmm$ в одну точку (например, 13) проектируются 8 точек: 13, 13', 1'3', 1'3', 57, 5'7, 57', 5'7'. Все они, кроме первых, опущены, чтобы не загромождать чертежа

Общий ход алгоритма, его этапы мы рассмотрим на голоэдрических ф.г. и осевых ромбических (ввиду возникающей в них особенности) для ведущих групп в этих классах: $P2/m$, $P222$ и $Pmmm$.

А. Моноклиная голоэдриа. В патерсоновской функции основным будет ромб от центра симметрии (он фиксирует положение базисного отрезка в конкретной ф.г.), а ромбы от плоскости симметрии (m_y) и двойной оси (2_y) — сателлитные. Базисный отрезок из двух атомов $\rho_1(r_1)$ и $\rho_2(r_2)$ и производные от него выделены на рис. 1а ($\rho_3 - \rho_4$ (m_y); $\rho_5 - \rho_6$ (2_y) и $\rho_8 - \rho_7$ ($\bar{1}$)), а на рис. 1б приведена соответствующая функция Патерсона. В качестве первого вектора сдвига выбирается вектор r_{12} до максимума p_{12} , т. е. вектор из начальной звезды, и строится $M_2(r_{12})$. Затем в качестве второго вектора сдвига выбирается вектор, связанный с r_{12} конкретной операцией симметрии, но направленный в обратную (по знаку) сторону. На этот вектор сдвигаются копии $M_2(r_{12})$ и результирующая M_4 фиксирует вершины ромбов. Соответствующие элементам симметрии вектора сдвига M -функции и выделенные на них вершины ромбов приводятся в табл. 1. Зафиксированные 11 точек — вершины ромбов и линейек (⁴) — объединяем в общую карту M_4^4 .

Согласование ромбов осуществляется следующим образом: сдвигаем одну копию карты M_4^4 относительно другой на вектор до пика связи $p_{13} = p_{57}$ (в харкеровском сечении) от плоскости m_y ; вектор из-за двух фиксированных координат легко локализуется. На результирующей $'M(r_{13}) = 'M\{M_4^4, M_4^4\}$ остаются два пика $p_{13} = p_{57}$ и p_{17} , которые связаны осью 2_y . Совмещаем две копии $'M$ со сдвигом на r_{37} — вектор до пика связи от 2_y , т. е. максимум p_{13} одной копии $'M$ помещаем в p_{17} другой. На $''M = M\{'M, 'M\}$ фиксируется один максимум p_{17} , который и определяет начало в данной ф.г. относительно базисного отрезка: в средней точке между началом и максимумом p_{17} .

Таблица 1

Федоров- ская группа	Элемент симмет- рии	M_n -функция (и векторы сдвига)	Максимумы, фиксируемые на M_n -функции
$P2/m$	m_y	$M_4 = M \{M_2(r_{43} = r_{56}) [M_2(r_{12} = r_{87})]\}$	$p_{13} = p_{57}, p_{16} = p_{47},$ $p_{52} = p_{83}, p_2 = p_{86}$
	2_y	$M_4 = M \{M_2(r_{65} = r_{31}) [M_2(r_{12} = r_{87})]\}$	$p_{62} = p_{84}, p_{32} = p_{85},$ $p_{15} = p_{37}, p_{14} = p_{67}$
	$\bar{1}$	$M_3 = M \{M_2(r_{12} = r_{87}) [M_2(r_{12} = r_{87})]\}$	$p_{12} = p_{87}, p_{17}, p_{82}$
$P222$	2_x	$M_4 = M \{M_2(r_{48}) [M_2(r_{12})]\}$	p_{13}, p_{42}
	2_y	$M_4 = M \{M_2(r_{65}) [M_2(r_{12})]\}$	p_{15}, p_{32}
	2_z	$M_4 = M \{M_2(r_{87}) [M_2(r_{12})]\}$	p_{17}, p_{82}
Rmm	m_x	$M_4 = M \{M_2(r_{65} = r_{3'4'}) [M_2(r_{12} = r_{8'7'})]\}$	$p_{62} = p_{8'2'}, p_{3'2'} = p_{8'5'},$ $p_{15} = p_{3'7'}, p_{14'} = p_{6'7'}$
	m_y	$M_4 = M \{M_2(r_{43} = r_{5'6'}) [M_2(r_{12} = r_{8'7'})]\}$	$p_{42} = p_{8'6'}, p_{5'2'} = p_{8'3'},$ $p_{13} = p_{5'7'}, p_{16'} = p_{4'7'}$
	m_z	$M_4 = M \{M_2(r_{2'1'} = r_{78}) [M_2(r_{12} = r_{8'7'})]\}$	$p_{2'2} = p_{8'8'}, p_{72} = p_{8'1'},$ $p_{11'} = p_{7'7'}, p_{13} = p_{2'7'}$
	2_x	$M_4 = M \{M_2(r_{4'3'} = r_{56}) [M_2(r_{12} = r_{8'7'})]\}$	$p_{4'2} = p_{8'6'}, p_{52} = p_{8'3'},$ $p_{13'} = p_{5'7'}, p_{16} = p_{4'7'}$
	2_y	$M_4 = M \{M_2(r_{6'5'} = r_{31}) [M_2(r_{12} = r_{8'7'})]\}$	$p_{6'2} = p_{8'4'}, p_{32} = p_{8'5'},$ $p_{15'} = p_{3'7'}, p_{14} = p_{6'7'}$
	2_z	$M_4 = M \{M_2(r_{87} = r_{1'2'}) [M_2(r_{12} = r_{8'7'})]\}$	$p_{82} = p_{8'2'}, p_{1'2} = p_{8'7'},$ $p_{17} = p_{1'7'}, p_{12'} = p_{8'7'}$
	$\bar{1}$	$M_3 = M \{M_2(r_{12} = r_{8'7'}) [M_2(r_{12} = r_{8'7'})]\}$	$p_{12} = p_{8'7'}, p_{17'}, p_{8'2}$

Таким образом, максимум p_{17} будет вершиной основного ромба, который легко восстанавливается (см. табл. 1) и фиксирует координаты атомов $\rho_1(r_1)$ и $\rho_2(r_2)$ по $(^4, ^5)$.

Б. Класс 222. Для ф.г. этого класса характерно равноправие всех трех осей, начало ячейки фиксируется двумя элементами симметрии, т. е. двумя ромбами из трех (нет ни основного, ни сателлитных). Используем тот же рис. 1а; базисный отрезок $\rho_1 - \rho_2$ переводится в $\rho_3 - \rho_4$ осью 2_x , в $\rho_5 - \rho_6$ — осью 2_y и в $\rho_8 - \rho_7$ — осью 2_z . Выделение ромбов отражено в табл. 1. Снова объединяем все 7 точек в общую M_4^4 . Выполняем сначала сдвиг двух M_4^4 на вектор r_{13} до пика связи от 2_x , на результирующей $'M$ должен сохраниться лишь максимум p_{13} . Затем проделываем такую же операцию с двумя картами M_4^4 , но только по вектору r_{57} (обратный по направлению) вектору r_{75} , связанному с r_{13} осью 2_x). Вектор r_{57} легко локализуется, будучи связан с r_{13} патерсоновской плоскостью m_w . После сдвига на $'M$ фиксируем пик p_{17} . Выделившиеся два пика p_{13} и p_{17} связаны осью 2_y , т. е. отстоят на r_{37} — вектор до пика связи от 2_y . Совмещая $'M$ и $'M$ со сдвигом карт на r_{37} , мы должны получить только один максимум p_{17} и, следовательно, эти две точки задают положение осей 2_x и 2_y в ячейке относительно базисного отрезка.

В. Ромбическая голоэдриа, класс кирпича. Основным следует считать ромб от центра симметрии, ромбы от плоскостей и осей — сателлитные. Условия выделения ромбов даны в табл. 1. Процедура согласования основного и сателлитных ромбов сводится к последова-

тельным сдвигам копий карт $M_1^8, 'M, ''M$ (см. выше) на векторы до пиков связок от плоскостей m_y, m_z и m_x .

Конечным этапом алгоритма выделения ромбов становится получение единственного максимума такого, который полностью определяет начало в конкретной ф.г. относительно исходного отрезка. (Все этапы процедуры остаются неизменными при модифицировании макроэлементов симметрии скользящими компонентами.)

Реализация на ЭВМ рассмотренной схемы достигается следующим образом*:

1) рассчитывается $P(uvw)$; 2) в независимой части $P(uvw)$ выбираем вектор сдвига $\mathbf{r}_0$ до любого патерсоновского максимума; 3) по этому вектору $\mathbf{r}_0$ отыскиваем остальные векторы начальной звезды, которые связаны с операциями симметрии данной ф.г.; 4) выделяем вершины ромбов, отвечающих элементам симметрии (каждому в начальной звезде соответствует вектор $\mathbf{r}_i$), путем построения $M_4^i = M\{M_2(-\mathbf{r}_i)[M_2(\mathbf{r}_0)]\}$;

5) на объединенной $M_4^{k_0} (= \sum_{i=1}^{k_0} M_4^i)$ фиксируем все вершины ромбов, определяющие их положение в функции Патерсона (по узору пиков связки); 6) оперируя с $M_4^{k_0}$, согласуем ромбы между собой и фиксируем положение базисного отрезка относительно начала координат; 7) определяем координаты атомов из базисного отрезка.

Второй этап — этап выделения структуры не представляет труда: 8) размножаем базисный отрезок элементами симметрии данной ф.г. и фиксируем координаты $2k_0$ атомов; 9) используем их в качестве векторов сдвига для построения M_{2k_0} (по выделяющему $2k_0$ -угольнику). M_{2k_0} выделяет все атомы структуры.

Авторы выражают благодарность Б. Л. Тарнопольскому и В. И. Андрианову за участие в обсуждении.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
3 XI 1972

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 182, 1067 (1968).
² Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 209, № 4 (1973). ³ С. В. Борисов, В. П. Головачев и др., ЖСХ, 13, 175 (1972). ⁴ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, 192, 86 (1970). ⁵ С. В. Борисов, Кристаллография, 9, 603 (1964). ⁶ В. И. Андрианов, З. Ш. Сафина, Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, 12, № 6, 1052 (1971).

* На каждом этапе локализация максимумов осуществляется по (6).