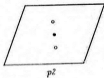
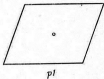




М. Бюргер

**СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ
И ВЕКТОРНОЕ ПРОСТРАНСТВО**

1. Answer of 1
20.12.11
Mangal





pm



pg



cm



$p2mm$



$p2gg$



$m2mg$



$c2mm$

**VECTOR SPACE
AND ITS APPLICATION
IN CRYSTAL-STRUCTURE INVESTIGATION**

Martin J. Buerger

**Professor of Mineralogy and Crystallography
Massachusetts Institute of Technology**

NEW YORK • JOHN WILEY & SONS, INC.

LONDON • CHAPMAN & HALL, LTD.

1960

М. Бюргер

Я. Г. БАРАНОВ

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ И ВЕКТОРНОЕ ПРОСТРАНСТВО

Перевод с английского

Е. Н. Беловой и В. И. Симонова

Под редакцией

академика Н. В. БЕЛОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва

1961

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
36	4 и 6 стр.	процентов	процентов
71	13 стр.	l	l^2
99	3 стр.	<i>люблю</i>	<i>люблю</i>
128	4 стр., 1-ый столбец	Бесса	Веса
128	3 стр., 4-ый столбец	$2\bar{x}, 3y \quad 2y \quad 2\bar{x}$	$2x, 3\bar{y} \quad 2\bar{x}, 3y$
137	Табл. 16, последний столбец	$m_1 \parallel [11]$	$m_1 \parallel [\bar{1}\bar{1}]$
139	Табл. 16, первый столбец, 7 стр.	$B + B_1$	$B - B_1$
168	2 стр.	решилет	решилет
179	Табл. 26, 4-ый столбец, 8 стр.	$G_1^2 = 3$	$G_1^2 = 3_2$
214	Табл. 29, 4-ый столбец, 3 стр.	$0 \parallel \frac{1}{2} \quad 2$	$0 \parallel \frac{1}{2} \quad 2,3$
243	Табл. 29, 2-ой столбец, 1 стр.	$P \bar{3}1/m \quad P \bar{3}12/m$	$P \bar{3}1/m \quad P \bar{3}12/m$
249	Табл. 29, 5-ый столбец, 4 стр.	$x\bar{y} \frac{1}{4}$	$x\bar{y} \frac{1}{4} \quad 2$
279	Формула (14.34), 3-я строка	$e^{-i\alpha}$	$e^{-i\alpha}$

Изм. № 4022

и т. п. примеры выполненного с их помощью структурного анализа

Мартин Ю. Бюргер (соотечественники предпочитают произносить его фамилию как Бёргер) — один из самых выдающихся и оригинальных американских рентгеновских кристаллографов (термин «рентгеновская кристаллография», *X-ray Crystallography*, создан самим Бюргером). В январе—феврале 1960 г. я посетил большое число американских кристаллографических лабораторий, и почти в каждой из них мне прежде всего демонстрировалась прецессионная камера Бюргера, а в ближайшем Вычислительном центре, с которым сейчас всегда связана крупная кристаллоструктурная лаборатория, теоретики-математики усердно работали над программированием расчетов по двум и трехмерным бюргеровским *M*-функциям. С замечательными результатами Бюргера по новым методикам рентгеновской съемки кристаллов и по созданию принципиально новых камер и вообще рентгеновской аппаратуры советский читатель хорошо знаком по первой появившейся на русском языке книге Бюргера «Рентгеновская кристаллография» (ИЛ, 1949), а также по книге «Практический курс рентгеноструктурного анализа» Г. Б. Бокия и М. А. Порай-Кошица (т. I, М., 1951; т. II, М., 1960), где использовались материалы указанной книги Бюргера. Навысшим достижениям М. Бюргера в области целеустремленного кристаллоструктурного мышления посвящена значительная часть данной книги.

Еще 25 лет тому назад (1935 г.) А. Л. Патерсон построил функцию, носящую теперь его имя, и это открытие было началом новой эпохи в кристаллоструктурном анализе — современной эпохи. Первоначально использование патерсоновской функции казалось лишь облегчением, небольшой помощью в обычном тогда методе проб и ошибок, а кроме того, хорошей подготовкой к заключительному синтезу Фурье. В 1946—1948 гг. Бюргер в своей теории импликаций довел до логического предела классические — харкеровские — методы эксплуатации патерсоновской функции. В особую заслугу себе Бюргер тогда ставил установленную им возможность с помощью импликаций довести до конца решение формальной кристаллографической задачи, а именно определение федоровской (пространственной) группы симметрии кристалла на основе одних только квадратов структурных амплитуд независимо от наличия или отсутствия в структуре центра симметрии. И все же эти новые, но сухие методы (несмотря на блестящее их изложение, в частности и в данной книге) не встретили энтузиазма у структуристов, и, во всяком случае, приводящиеся в этой книге примеры выполненного с их помощью структурного анализа

некоторых минералов остаются интересными, но не лучшими достижениями Бюргера.

Совершенно иной результат в смысле блеска, внешнего и внутреннего, получился у Бюргера, когда он воспользовался идеями Дороти Ринч о векторном пространстве и развил их до логического предела, до создания M -функции, которой посвящено большинство лучших страниц этой книги, как теоретических, так и прикладных, т. е. касающихся реально разрешенных с помощью M -функции структур. M -функция, как сейчас нам кажется, представляется простейшим продуктом патерсоновских синтезов, но этот продукт оказывается не одним лишь источником полезных сведений о структуре, а самой структурой, что выражается условным равенством $M(x y z) = K\rho(x y z)$, где $\rho(x y z)$ и есть искомая нами классическая функция электронной плотности. Тем самым и патерсоновская функция становится решением структуры — результат, так долго не доходивший до сознания подавляющего большинства структуристов и особенно отчетливо показанный Бюргером в этой книге.

Бюргер — не математик и не физик, его мышление чисто кристаллохимическое, минералогическое, и это наложило отпечаток на его M -функцию, которая создана без кратных интегралов, без сложного математического аппарата, но строится просто в результате наложения одной на другую двух или большего числа патерсоновских карт и процесса минимализации — отбора из двух или нескольких налагающихся друг на друга значений функции $P(x y z)$ наименьшего. Как выше указано, программированием этой своеобразной, отнюдь не классической функции, занимается сейчас целый ряд математиков-вычислителей.

Мне хотелось бы отметить, что перевод M -функции в более высокий ранг — в модифицированную M -функцию, — которая уже действительно эквивалентна ρ -функции без сохраняющихся у Бюргера существенных ограничений, представляет собой недавнее достижение москвичей: структуриста В. И. Симонова, одного из переводчиков этой книги, и математика Б. М. Щедрина из Вычислительного центра МГУ, но, конечно, этот перевод M -функции в высший ранг оказался возможным после, несомненно, классических основных работ Бюргера.

В книге Бюргера приводится ряд примеров по расшифровке новых структур, и эти примеры хорошо иллюстрируют его идеи. Некоторые из этих структур поистине замечательны: такова структура новой модификации кремнезема-коузита, а также структура пектолита. В этих примерах M -функция сделала все почти до конца. Другие примеры, приводимые автором, менее удачны, например турмалин и нефелин. На противоречия в определении структур этих кристаллов было указано в советской литературе, но эти указания пока оставлены Бюргером без ответа. В этих менее удачных расшифровках M -функция не участвовала, и использовался лишь несравненно менее эффективный метод импликаций; на причинах того, почему не были затем применены более сильные методы, мы остановимся далее.

Конечно, хотелось бы, чтобы примеров к замечательным достижениям Бюргера в области теории расшифровки было больше, и то, что их мало, объясняется личными особенностями Бюргера. Он, по определению его американских коллег, — воин-одиночка, работающий практически без собственных учеников. Вокруг профессора всегда находятся лишь аспиранты и студенты, и львиную долю практической работы по каждой структуре (включая самые утомительные процедуры, вплоть до вычерчивания изогипс) Бюргер выполняет лично, что означает трату большого количества дорогого времени, взамен более дешевого машинного, в ущерб числу структур, решение которых опирается на его методики. Будем надеяться, что механизация структурных методов поможет и Бюргеру.

Подобно значительному числу и других американских кристаллографов, Бюргер склонен опускать советские имена, в особенности если они наносят кажущийся ущерб его авторитету. Тем самым становится очевидным, что эти работы ему известны. Так, мы не найдем в его изложении истории выделения из патерсоновского синтеза $P(x y z)$ искомой функции $\rho(x y z)$ имен В. В. Санадзе и Г. С. Жданова, сделавших после Ринч весьма существенный следующий шаг. Выше мы говорили о решении структуры пектолита, как об особенно красивом примере активного использования M -функции, но в первом сообщении Бюргера по этому поводу рядом с пектолитом стояла структура волластонита, и наибольшее внимание уделялось последнему в предположении, что обе структуры одинаковы. Советские авторы получали для волластонита весьма отличное решение, о чем у Бюргера во втором его сообщении по пектолиту мы не найдем указания, хотя о волластоните там уже не говорится. В решении пектолита у Бюргера большую роль сыграл метод троек, что он с удовольствием отмечает, не упоминая об аналогичном методе (с аналогичным рисунком) в опередившей его на год советской работе по волластониту.

Подобные шероховатости по возможности устранены подстрочными редакционными примечаниями и с этой оговоркой советский структурист получает в руки аутентичное изложение, несомненно, крупнейших достижений первоклассного американского кристаллографа.

Перевод предисловия автора и гл. 1—7 выполнен Беловой Е. Н., а гл. 8—15 — Симоновым В. И.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Проблемы науки, трудности и препятствия, встречающиеся на пути их разрешения, иногда приводит к интересным побочным или, точнее, параллельным открытиям. Именно такова была роль фазовой проблемы в рентгеноструктурном анализе. Фазы рентгеновских дифракционных спектров непосредственно наблюдать нельзя, поэтому при анализе кристаллических структур в нашем распоряжении оказывается всегда лишь половина данных, необходимых для полного решения поставленных задач. Этот порок в первые годы казался столь фундаментальным ограничением, что полное решение проблемы определения кристаллических структур многие считали безнадежным. Но тогда же возник вопрос о том, что же именно можно и при том с уверенностью, установить с помощью той половины данных, которая находится в нашем распоряжении. Такая постановка вопроса привела к введению в структурный анализ теории векторного пространства. Хотя все потенциальные возможности этого шага не были сразу полностью оценены, тем не менее применение идей векторного пространства к некоторым симметричным кристаллам весьма скоро показало возможность быстрого частного решения структурных задач для ряда симметричных кристаллов не очень большой сложности.

Существование даже таких ограниченных решений казалось столь противным «здравому смыслу», что многие многие отвергали эти решения как неверные. Постепенно, однако, стало очевидным, что по меньшей мере часть сведений относительно известных фаз заключена в доступной наблюдению половине данных и что эти данные определяют несколько функций, которые позволяют выявить у не слишком сложных кристаллов недоступные прямому наблюдению характеристики.

Именно таким образом фазовая проблема рентгеноструктурного анализа привела к учению о векторном пространстве, к исследованию его свойств и связи с обычным пространством, а также стимулировала более глубокое изучение свойств обратного пространства (пространства Фурье). Свойства этих двух пространств интересны не только сами по себе — обычно анализ кристаллических структур либо проводится в этих пространствах, либо осуществляется, исходя из одного из них.

Эта книга является систематическим изложением учения о векторном пространстве и о его использовании в кристаллографии. Несколько лет назад подобное изложение было бы преждевременным

в возможным лишь в виде главы из книги, посвященной кристаллоструктурному анализу. Но последние открытия, в частности успешное использование синтезов Патерсона для установления приближенных, но достаточно полных карт электронной плотности кристаллов, оправдывают более полную трактовку векторного пространства, чем та, которая могла бы уложиться в одну главу обычного курса кристаллоструктурного анализа.

Разделы предлагаемой читателю книги, в которых трактуется теория векторного пространства, изложены исчерпывающим образом и не требуют специальной технической или математической подготовки. Напротив, разделы, посвященные приложению этой теории к решению проблем расщифровки кристаллических структур, предполагают общее, хотя бы элементарное, знакомство со структурным анализом, которое доступно всякому, кто имеет даже ограниченный опыт в этом деле или обладает теми познаниями, которые легко приобрести из многочисленных пособий по этому предмету. Получение экспериментальных данных для кристаллоструктурного анализа здесь не обсуждается, а заранее принимается, что читатель уже располагает набором дифракционных амплитуд для своего кристалла и имеет элементарное представление о применении синтезов Фурье в анализе кристаллических структур.

Считаю приятным долгом выразить благодарность профессору Энрико Табору, при содействии которого я был приглашен в качестве почетного гостя из философский факультет Университета в Рио-де-Жанейро для прочтения ряда лекций по историческим методам. Эта поездка, которая финансировалась Отделом международного обмена учеными при Государственном департаменте США, послужила для меня не только стимулом к глубокому продумыванию вопросов векторного пространства, но также дала толчок для этого продумывания. Именно в это время была разработана общая теория наборов векторов, их симметрии и способов их разрешения. Для приложения теории векторного пространства к решению задач кристаллоструктурного анализа мне были предоставлены денежные средства из Рокфеллеровского фонда, от Научно-исследовательского отдела морского флота, а также из Национального научного фонда.

При написании данной книги я широко использовал материалы, ранее опубликованные мною в журнальных статьях. За разрешение использовать эти материалы я обязан издателям следующих журналов: *Acta Crystallographica* (гл. 7—10 и 12), *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química* (гл. 6), *Journal of Applied Physics* (гл. 7), *Proceedings of the Indian Academy of Sciences* (гл. 7), *Proceedings of the National Academy of Sciences* (гл. 9—11 и 14), *Zeitschrift für Kristallographie* (гл. 6 и 12—14).

Многие рисунки взяты целиком или с небольшими изменениями из журнальной литературы; каждый подобный случай отмечен ссылкой на литературу, помещенную в конце каждой главы. Все прочие рисунки являются оригинальными и были выполнены Табором Энтан по

моим наброскам. Приношу свою благодарность также г-же Рэдклиф за тяжелую работу по подготовке рукописи. Большое число друзей помогли мне в проверке корректур и в исправлении не малого количества опечаток. Особенно я обязан за эту помощь профессору Фанкухену, г-ну Бернарду Вюшшу, доктору Роберто Поляку, г-ну Тибору Золтан и г-ну Чарльзу Превиту.

М. Бюргер

Массачусетский технологический
институт

Февраль 1959 г.

ФАЗОВАЯ ПРОБЛЕМА В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ КРИСТАЛЛОВ

При анализе кристаллических структур экспериментально получают интенсивности спектров и составляющих их отдельных рефлексов, которые возникают в результате дифракции рентгеновских (или иных) лучей на кристалле. Если опустить технические детали, то в общем случае процесс анализа структуры можно разделить на две стадии. На первой стадии измеренные интенсивности дифракционных спектров простыми, старшими уже рутинными, приемами превращаются в амплитуды. На второй стадии эти амплитуды подвергаются математически более сложному, но также рутинному фурье-преобразованию, в результате которого получают карту распределения электронной плотности в кристалле.

Единственным затруднением в проведении этой вполне установленной методики является то, что для строгого проведения требуемого фурье-преобразования нужно знать не только абсолютные значения амплитуд, но также и их фазы. В настоящее время нет экспериментального метода определения фаз, из чего следует, что структурный анализ кристаллов остается трудной задачей, поскольку для решения ее мы всегда имеем в распоряжении лишь половину необходимых данных. На первый взгляд представляется даже, что из-за незнания фаз данная проблема всегда должна оставаться неразрешимой или неопределенной. Это и составляет *фазовую проблему рентгеноструктурного анализа кристаллов*.

Если бы не существовало фазовой проблемы, то на пути определения расположения атомов в кристалле любой сложности не стояло бы ничего, кроме достаточно большой затраты труда на получение необходимых исходных данных и на их обработку. Установление деталей расположения атомов в таких сложных кристаллах, как белки и даже в квазиживом веществе, при достаточно концентрированных усилиях было бы лишь вопросом времени.

Всего лишь немного лет назад проблема расшифровки кристаллических структур в общем случае считалась из-за фазового тупика неразрешимой. Так, в 1942 г. автор настоящей книги писал [1]:

«Интенсивности измерить можно, но фазы непосредственно измерить нельзя; отсюда следует, что определить полностью структуру кристалла возможно не всегда, хотя многие структуры были решены с помощью интуиции и других не прямых приемов...»

В установившейся практике анализ структуры кристалла начинают с определения геометрии повторяющегося мотива. После того как в результате этих первых аналитических шагов построен геометрический каркас структуры, *делается попытка* определить очертания мотива; эта задача может оказаться разрешимой или неразрешимой.

Всего лишь в 1948 г. Брэгг утверждал [2]:

«Коренная, врожденная трудность этой работы состоит в том, что очень редко можно вывести структуру непосредственно из экспериментальных данных. Если опираться лишь на аналитические положения, то наблюдаемые картины дифракции могут быть вызваны бесконечным числом различных структур, поскольку относительные фазы периодических величин не влияют на силу дифракционных пучков, и решение становится единственным лишь после того, как мы налагаем определенные условия, в основном сводящиеся к тому, что повторяющаяся единица узора-мотива состоит из дискретного числа атомов известной формы. До сих пор не было найдено прямого способа, который позволял бы с помощью математических операций непосредственно прийти к решению, согласующемуся с этими условиями; подобные попытки были сделаны, но все еще кристаллографам приходится использовать методы проб и ошибок, как они это делали в прежние времена. Фактически мы и до сих пор задаемся некоторой вероятной структурой, далее рассчитываем создаваемую ею картину дифракции и сравниваем последнюю с экспериментальными данными; если соответствия нет, то нужно делать новое предположение. Таким образом, при определении структуры со ста параметрами исследователь стоит перед задачей — правильно угадать все их значения одновременно».

К счастью, в то время, когда произносились эти пессимистические слова, уже намечался просвет в облаках. Первый сдвиг во взглядах произошел на Годичном собрании американского общества по рентгеновской и электронной дифракции в Лейк-Джордже в июне 1945 г., когда была сформулирована «импликационная теория» [3]. Из этой теории достаточно убедительно следовал вывод, что между фазами дифракционных спектров должны существовать соотношения, определяющиеся исключительно их интенсивностями. Двумя годами позже на очередном заседании того же общества Харкер и Каспер [4] показали, что целый ряд зависимостей между фазами и интенсивностями обусловлены симметрией кристалла и соответствующие соотношения могут быть выражены в виде неравенств.

В апреле 1949 г. также на Годичном собрании американского Кристаллографического общества (Эни Арбор, Мичиган) Карле и Хауптман [5] показали, что существуют и более общие неравенства, которые не обязательно связаны с симметрией.

Это было началом новой эры в структурном анализе кристаллов. Стало очевидным, что хотя было бы весьма желательно в качестве исходных данных иметь и амплитуды и фазы дифракционных спектров, но тем не менее можно достигнуть успеха, имея в распоряжении одни лишь амплитуды, хотя, конечно, со значительно большей

затратой труда и с иными, чисто практическими ограничениями. Изложить сущность соответствующего подхода к решению задачи можно двумя способами. Все рассуждения удобно производить в обратном пространстве: тогда исследователь имеет дело непосредственно с зависимостями между фазами и амплитудами. Это — аналитический подход без наглядного геометрического смысла. С другой стороны, все рассуждения могут быть сделаны в векторном пространстве и в таком случае исследователь связывает структуру кристалла непосредственно с тем, что можно установить экспериментально, т. е. вопрос о фазах совершенно исключается в первой части анализа. Это очень простой, чисто геометрический подход.

В настоящей книге рассматривается только второй метод с использованием векторного пространства. Этот метод менее известен и в теории и в практике, но тем не менее его следует рассматривать как наиболее мощный способ подхода к фазовой проблеме.

Связь между обычным и векторным пространством интересна сама по себе, помимо ее приложения к анализу кристаллических структур. Эта связь аналогична связи между числом и его квадратом. Если имеется группа точек в обычном пространстве, то существует связанная с ней группа точек в векторном пространстве. Подобно тому как возможно найти целое число, являющееся квадратным корнем из заданного, при условии, что последнее является точным квадратом, точно так же можно найти и группу точек в обычном пространстве, соответствующую группе точек в векторном пространстве, если только мы уверены, что последняя действительно является «квадратом» группы точек, а не случайным их набором. Этот прием «расшифровки» векторной группы точек может быть обобщен в «решение» непрерывной изменяющейся функции в векторном пространстве снова при условии, что эта функция является «квадратом» непрерывной изменяющейся функции в обычном пространстве.

Именно это последнее наиболее общее использование связи между обычным и векторным пространством представляет собой интерес для решения кристаллических структур. В следующей главе и более строго в гл. 10 будет показано, что функция электронной плотности кристалла и синтез Фурье, получающийся при использовании в качестве его коэффициентов бесфазовых квадратов амплитуд, связаны друг с другом именно таким образом. Эта разновидность синтеза Фурье известна как функция Патерсона. Учение о векторном пространстве не только теоретически показало возможность нахождения электронной плотности, соответствующей данной функции Патерсона, но такие определения действительно были осуществлены во многих случаях анализа реальных кристаллических структур.

Было указано, что каждый метод определения кристаллических структур без знания фаз всегда имеет пределы применимости. В частности, одно из ограничений аналогично ограничению, возникающему при усилении слабого сигнала. Чем ближе уровень внешнего шума к уровню сигнала, тем последний менее различим. Подобным образом если уровень фона функции Патерсона приближается

к высотам пиков функции, то сама функция приближается к границе неразрешимости. С таким положением приходится считаться при увеличении числа атомов в элементарной ячейке. Структуры кристаллов с 15 атомами в независимой части элементарной ячейки были успешно определены по двумерным синтезам Патерсона. При использовании трехмерной функции Патерсона число атомов в независимой части ячейки, конечно, может быть значительно большим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buerger M. J., *X-ray crystallography*, New York, 1942. (См. перевод М. Бюргер, Рентгеновская кристаллография, ИЛ, 1948.)
2. Bragg W. L., *Chemistry*, 22, No. 2, 26 (1948).
X-ray analysis centers.
3. Buerger M. J., *Journ. Appl. Phys.*, 17, 579 (1946).
The interpretation of Harker syntheses.
4. Harker D., Kasper J. S., *Acta Cryst.*, 1, 70 (1948).
Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data.
5. Karle J., Hauptman H., *Acta Cryst.*, 3, 181 (1950).
The phases and magnitudes of the structure factors.

ФУНКЦИЯ ПАТЕРСОНА

Одним из наиболее существенных препятствий в исследовании кристаллических структур вплоть до настоящего времени остается то, что фазу структурной амплитуды F_{AM} экспериментально определить нельзя. Это положение выступило во весь свой рост в самом начале структурного анализа кристаллов, и именно поэтому методы проб и ошибок получили такое значение в нашей науке на ее ранних стадиях.

Патерсон подошел к основной проблеме присмотром, в котором прежде всего разбираются следствия упомянутого ограничения. Несомненно, что для полного воспроизведения картины структуры кристалла методами фурье-анализа части данных не хватает. Однако часть данных получить возможно. Какие же сведения можно извлечь только из этой части данных? В частности, о структурных амплитудах F_{AM} мы не можем знать всего, что нам нужно, но их квадраты, в которые фазы не входят, нам известны полностью. Какие же сведения можно извлечь из квадратов $|F_{\text{AM}}|^2$? Патерсон дал решение этой задачи [1, 2], применив к частному случаю структурного анализа хорошо известную в теории рядов Фурье функцию «свертки» или «конволюции», и таким способом он вывел в виде ряда Фурье функцию, зависящую только от $|F_{\text{AM}}|^2$, которая теперь всем известна под названием *функции Патерсона*. Эта функция обладает полезными свойствами, которые, как будет показано дальше, дают сведения о структуре кристалла.

АБСОЛЮТНЫЕ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ

В последующих рассуждениях удобно использовать два различных вида координат. Абсолютные координаты точки, выраженные, например, в ангстремах, будем обозначать X , Y и Z . Эти координаты бывают удобны в некоторых математических операциях. С другой стороны, поскольку кристаллические структуры характеризуются периодическим построением по закону решетки, то часто бывает удобно выражать размеры в структуре в долях периодов. Если в кристалле этими периодами будут a , b , c , то относительные координаты выразятся в виде

$$x = \frac{X}{a}, \quad y = \frac{Y}{b}, \quad z = \frac{Z}{c}.$$

Эти координаты обычно рассматривают как координаты внутри одной ячейки, и соответственно все они изменяются в пределах от 0 до 1. Использование относительных координат упрощает многие формулы в анализе кристаллических структур. В этой книге относительные координаты обозначаются строчными буквами, а абсолютные координаты, в тех случаях, когда в них встречается нужда, — прописными буквами.

УСРЕДНЕННАЯ ФУНКЦИЯ ПАТЕРСОНА

Новая функция, строящаяся по фурье-коэффициентам $|F_{hkl}|^2$, может быть получена путем образования произведений из каждого коэффициента Фурье F_{hkl} на его комплексно-сопряженный. Произведения, подобные этому, могут быть получены из произведений функций электронной плотности. Для одномерной структуры с периодом a электронная плотность в точке с относительной координатой x может быть выражена следующим рядом Фурье:

$$\varrho(x) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h e^{-2\pi i h x}. \quad (2.1)$$

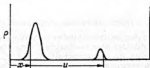
Аналогично электронная плотность в другой точке $x + u$ будет

$$\varrho(x + u) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h e^{-2\pi i h (x+u)}. \quad (2.2)$$

Произведение этих двух выражений даст

$$\varrho(x) \varrho(x + u) = \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h (x+u)} \right). \quad (2.3)$$

Фиг. 1 иллюстрирует смысл последнего, кажущегося несколько сложным выражения. Это всего лишь произведение электронных



Фиг. 1. Зависимость электронной плотности ϱ от x .

плотностей в точках с относительными координатами x и $x + u$, т. е. произведение электронных плотностей, разделенных некоторым заданным интервалом u , для точки x , которая может быть выбрана в любом месте.

Найдем усредненное значение произведения электронной плотности для всех точек, разделенных заданным интервалом u . Поскольку речь идет об электронных плотностях, то абсолютную величину среднего значения лучше получить, используя абсолютные координаты X и U . Это означает, что конкретное положение X может в пределах ячейки измениться от 0 до a при остающейся постоянной величине U . Если X внутри ячейки изменяется от 0 до a , то средняя величина функции $\rho(X)$ выражается хорошо известным интегралом

$$\bar{Y} = A = \frac{1}{a} \int_0^a y \, dX. \quad (2.4)$$

Здесь \bar{Y} представляет собой усредненное значение Y , а A (*averaged* — усредненное) является другим способом обозначения того, что выражение представляет собою усредненную величину интеграла. Теперь положим, что Y будет произведением электронной плотности $\rho(X)\rho(X+U)$. Если интервал U остается постоянным, то среднее значение этого произведения при X , изменяющемся от 0 до a , будет равно

$$A(U) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(X)\rho(X+U) \, dX. \quad (2.5)$$

Подставив сюда выражение подынтегрального произведения через ряды Фурье согласно (2.3), получим

$$\begin{aligned} A(U) &= \frac{1}{a} \int_0^a \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-i2\pi hX/a} \right) \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-i2\pi h(X+U)/a} \right) dX = \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-i2\pi hX/a} \right) \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-i2\pi hX/a} e^{-i2\pi hU/a} \right) dX. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Под знаком интеграла стоит сумма, следовательно, интеграл является суммой интегралов отдельных слагаемых. Каждый из них представляет собой произведение F_h на F_h , но значения двух h в общем случае неодинаковы. Для ясности обозначим эти различные h через m и q , и тогда выражение (2.6) может быть записано как суммирование по m и q ряда интегралов, а именно:

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_q \int_0^a \left(\frac{1}{a} F_m e^{-i2\pi mX/a} \right) \left(\frac{1}{a} F_q e^{-i2\pi qX/a} e^{-i2\pi qU/a} \right) dX. \quad (2.7)$$

Рассмотрим отдельные члены этого суммирования. Для удобства обозначим член общего вида через Q_{mq} , т. е.

$$Q_{mq} = \int_0^a \left(\frac{1}{a} F_m e^{-i2\pi mX/a} \right) \left(\frac{1}{a} F_q e^{-i2\pi qX/a} e^{-i2\pi qU/a} \right) dX, \quad (2.8)$$

и, таким образом,

$$F_h F_{-h} = |F_h|^2 \quad (2.20)$$

(обычно сокращенно вместо $|F_h|^2$ пишут просто F_h^2).

Вернувшись к формуле (2.14), видим, что ряд Фурье можно представить в виде

$$A(U) = \frac{1}{a^3} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 e^{2\pi i U/a}. \quad (2.21)$$

Обратившись к исходному выражению (2.5), констатируем, что усредненное произведение электронной плотности для любого выбранного нами расстояния $u = U/a$ может быть найдено из простого ряда Фурье, коэффициентами которого являются $|F|^2/a^3$. Прежде чем говорить о смысле и возможном истолковании этой интересной функции, покажем, что ее можно вывести столь же просто для двух и трех измерений.

ФУНКЦИЯ ПАТЕРСОНА ДЛЯ ДВУ- И ТРЕХМЕРНОГО ПРОСТРАНСТВА

С целью сконцентрировать внимание на принципах, а не на математических сложностях, функции Патерсона мы вывели сначала для одного измерения. Двумерные и трехмерные формы этой функции могут быть выведены аналогичным образом, если исходить из двумерных и трехмерных функций электронной плотности.

Чтобы вывести трехмерную функцию Патерсона, сперва найдем усредненные произведения электронной плотности в двух точках, соответствующих концам вектора UVW , непрерывно перемещающегося внутри ячейки объема V . Это значит, что мы должны составить произведения электронной плотности в точках с координатами $X Y Z$ и $X + U, Y + V, Z + W$, а далее усреднить эти произведения по объему V . Усредненное значение записывается в обычной форме

$$A(U V W) = \frac{1}{V} \int_0^V \rho(X Y Z) \rho(X + U, Y + V, Z + W) dV. \quad (2.22)$$

Для интегрирования удобно выразить V через ребра ячейки a, b, c . Дифференциальный элемент объема dV будет при этом иметь ребра dX, dY и dZ . В общем случае ребра ячейки образуют между собой не прямые углы, но всегда между ребрами и объемами элемента объема и всей ячейки сохраняет силу следующее соотношение:

$$\frac{dX dY dZ}{a b c} = \frac{dV}{V}. \quad (2.23)$$

откуда вытекает, что

$$dV = \frac{V}{a b c} dX dY dZ. \quad (2.24)$$

Таким образом интегрирование выражения (2.22) по объему может быть расчленено на тройное интегрирование по координатам X, Y, Z , параллельным осям кристалла a, b, c . Вводя в выражение (2.22) координаты явно, получим

$$\begin{aligned} A(U, V, W) &= \frac{1}{V} \int_0^a \int_0^b \int_0^c g(X, Y, Z) g(X+U, Y+V, Z+W) \frac{V}{abc} dX dY dZ = \\ &= \frac{1}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c g(X, Y, Z) g(X+U, Y+V, Z+W) dX dY dZ. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Подставим в полученное равенство обычное выражение электронной плотности в точках X, Y, Z и $X+U, Y+V, Z+W$ в виде простых рядов Фурье, а именно:

$$g(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hX/a + kY/b + lZ/c)}, \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} g(X+U, Y+V, Z+W) &= \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(h(X+U)/a + k(Y+V)/b + l(Z+W)/c)}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

После подстановки усредненное значение согласно (2.25) можно представить в виде

$$\begin{aligned} A(U, V, W) &= \frac{1}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \left(\frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hX/a + kY/b + lZ/c)} \right) \times \\ &\times \left(\frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(h(X+U)/a + k(Y+V)/b + l(Z+W)/c)} dX dY dZ \right). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Этот тройной интеграл суммы, как обычно, заменяется суммой тройных интегралов. Как и в одномерном случае, каждый такой интеграл содержит в себе произведение двух F_{hkl} . Поскольку в общем случае тройки индексов h, k, l неодинаковы, то для ясности их соответственно можно обозначить как m, p, r и q, s, z , и тогда выражение (2.28) представится в виде следующей суммы интегралов:

$$\begin{aligned} A(U, V, W) &= \frac{1}{abc} \sum_m \sum_p \sum_r \sum_q \sum_s \sum_z \int_0^a \int_0^b \int_0^c \left(\frac{1}{V} F_{mnp} e^{-2\pi i(mX/a + pY/b + rZ/c)} \right) \times \\ &\times \left(\frac{1}{V} F_{qrs} e^{-2\pi i(q(X+U)/a + s(Y+V)/b + z(W)/c)} e^{-2\pi i(qU/a + sV/b + zW/c)} dX dY dZ \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

и тогда все суммирование (2.7) сокращенно записывается как

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_q Q_{mq}. \quad (2.9)$$

Рассмотрим общий член суммирования Q_{mq} . Поскольку ни в F_m , ни в F_q ни в $e^{-2\pi i q U/a}$ переменная X не входит, то их можно вынести за знак интеграла, и тогда каждый член выражения (2.7) принимает вид

$$\begin{aligned} Q_{mq} &= \frac{1}{a^2} F_m F_q e^{-2\pi i q U/a} \int_0^a e^{-2\pi i m X/a} e^{-2\pi i q X/a} dX = \\ &= \frac{1}{a^2} F_m F_q e^{-2\pi i q U/a} \int_0^a e^{-2\pi i (m+q) X/a} dX. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Написанный интеграл равен нулю всегда, кроме случаев, когда $q = -m$. Обращение его в 0 можно легко показать непосредственным интегрированием выражения (2.10), а именно:

$$\begin{aligned} Q_{mq} &= \frac{1}{a^2} F_m F_q e^{-2\pi i q U/a} \frac{a}{-i2\pi(m+q)} \left[e^{-2\pi i (m+q) X/a} \right]_0^a = \\ &= \frac{1}{a^2} F_m F_q e^{-2\pi i q U/a} \frac{1}{-i2\pi(m+q)} \{ e^{-2\pi i (m+q)} - 1 \} = \\ &= \frac{1}{a^2} F_m F_q e^{-2\pi i q U/a} \frac{1}{-i2\pi(m+q)} \{ 1 - 1 \} = 0. \end{aligned} \quad (2.11)$$

В исключительном случае, когда $q = -m$, выражение (2.10) вырождается в

$$\begin{aligned} Q_{m,-m} &= \frac{1}{a^2} F_m F_{-m} e^{-2\pi i (-m) U/a} \int_0^a e^0 dX = \\ &= \frac{1}{a} F_m F_{-m} e^{2\pi i m U/a}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

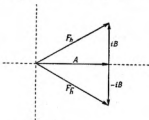
Вернемся к полному суммированию, записанному в сокращенном виде (2.9). Только что показано, что не равны нулю лишь те члены этого суммирования, у которых $q = -m$. Это означает, что двойное суммирование (2.9) зависит только от одной переменной m и тем самым сводится к простому суммированию

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_m Q_{m,-m}. \quad (2.13)$$

Подставив значение этого частного случая Q из (2.12) и заменив обратно обозначение m на h , получим следующее выражение функции Патерсона:

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \frac{1}{a} (F_h F_{-h}) e^{2\pi i h U/a}. \quad (2.14)$$

Перед нами, таким образом, действительно ряд Фурье, коэффициентами которого являются произведения $F_h F_{-h}$. Два члена такого произведения связаны между собой особым образом. F_h — комплексная амплитуда h -го спектра, тогда как F_{-h} — комплексно-сопряженная амплитуда соответствующего отрицательного спектра. Согласно закону Фриделя (см. [5], стр. 58—61), спектры, связанные таким образом, имеют одинаковую величину и противоположные фазы при условии, однако, что дифракция не вызвана излучением в области, находящейся в непосредственной близости от края поглощения для одного из атомов кристалла. В алгебре комплексной (гауссовой)



Фиг. 2.

плоскости о числах, связанных таким образом, говорят, что каждое является комплексно-сопряженным с другим. Комплексное сопряженное для F_h обычно обозначают \bar{F}_h . Таким образом, в соответствии с законом Фриделя

$$\begin{aligned} \bar{F}_h &= F_{-h} \\ \bar{F}_{-h} &= F_h. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Произведение комплексного числа на его комплексно-сопряженное равно квадрату абсолютной величины числа. Это легко показать, представив F как сумму его действительной и мнимой частей (A и B) в соответствии с фиг. 2:

$$F_h = A + iB, \quad (2.16)$$

$$F_{-h} = \bar{F}_h = A - iB, \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} F_h \bar{F}_h &= (A + iB)(A - iB) = \\ &= A^2 - A iB + A iB + B^2 = \\ &= A^2 + B^2. \end{aligned} \quad (2.18)$$

По теореме Пифагора (фиг. 2)

$$A^2 + B^2 = |F_h|^2 \quad (2.19)$$

Если отдельный член суммирования представить в виде

$$\begin{aligned} Q_{mn\bar{p}, qrs} &= \int_0^a \int_0^b \int_0^c \left(\frac{1}{V} F_{mn\bar{p}} e^{-i2\pi(mX/a + nY/b + pZ/c)} \right) \times \\ &\times \left(\frac{1}{V} F_{qrs} e^{-i2\pi(qX/a + rY/b + sZ/c)} e^{-i2\pi(U/a + vY/b + wZ/c)} \right) dX dY dZ = \\ &= \frac{1}{V^2} F_{mn\bar{p}} F_{qrs} e^{-i2\pi(U/a + vY/b + wZ/c)} \times \\ &\times \int_0^a \int_0^b \int_0^c e^{-i2\pi[(m+q)X/a + (n+v)Y/b + (p+s)Z/c]} dX dY dZ, \end{aligned} \quad (2.30)$$

то усредненное значение произведения электронной плотности можно кратко записать как

$$A(U V W) = \frac{1}{a b c} \sum_m \sum_n \sum_{\bar{p}} \sum_q \sum_r \sum_s Q_{mn\bar{p}, qrs}. \quad (2.31)$$

Совершенно аналогично тому, как было показано, что выражение (2.10) равно 0 всегда, кроме случаев, когда $q = -m$, так и сейчас любой простой интеграл, входящий в тройной выражения (2.30), обращается в 0, если только каждая сумма внутри любых квадратных скобок не равна 0. Чтобы все три суммы одновременно не были равны 0, необходимо выполнение условия

$$\begin{aligned} q &= -m, \\ r &= -n, \\ s &= -\bar{p}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Это существенно снижает число членов в выражении (2.31), и последнее вырождается — сводится к тройному суммированию

$$A(U V W) = \frac{1}{a b c} \sum_m \sum_n \sum_{\bar{p}} Q_{mn\bar{p}, \bar{m}\bar{n}\bar{p}}. \quad (2.33)$$

Находим теперь значение интеграла (2.30) при условии (2.32). Получаем достаточно простое выражение

$$\begin{aligned} Q_{mn\bar{p}, \bar{m}\bar{n}\bar{p}} &= \frac{1}{V^2} F_{mn\bar{p}} F_{\bar{m}\bar{n}\bar{p}} e^{-i2\pi[-mU/a - nV/b - pW/c]} \int_0^a \int_0^b \int_0^c e^{i0} dX dY dZ = \\ &= \frac{1}{V^2} |F_{mn\bar{p}}|^2 e^{i2\pi(mU/a + nV/b + pW/c)} a b c. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Подставив последнее в выражение (2.33) и заменив обратно обозначе-

ние m и p на h и l , получаем окончательную форму трехмерной функции Патерсона

$$A(U \ V \ W) = \frac{1}{V T} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i(hU/a + kV/b + lW/c)}. \quad (2.35a)$$

Эта же формула в относительных координатах имеет вид

$$A(u \ v \ w) = \frac{1}{V T} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i(hu + kv + lw)}. \quad (2.35b)$$

Аналогичным образом выводится двумерная функция Патерсона. Чаще всего используют проекцию электронной плотности с направлением проектирования, параллельным, например, c . Пусть площадь сечения ячейки, перпендикулярного c , равна S . Тогда проекция электронной плотности на это сечение ячейки в виде ряда Фурье запишется как

$$\varrho(x \ y) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k F_{hko} e^{-2\pi i(hx + ky)}. \quad (2.36)$$

Точно следуя ходу рассуждений, который был использован для трехмерного случая, получим окончательную форму двумерной функции Патерсона:

$$A(u \ v) = \frac{1}{S^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hko}|^2 e^{2\pi i(hu + kv)}. \quad (2.37)$$

СВОЙСТВА ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА

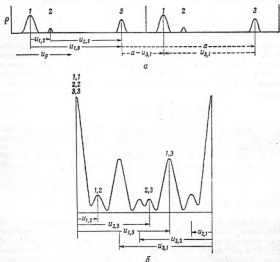
В предыдущих разделах этой главы мы старались показать, что ряд Фурье, коэффициентами которого взяты $|F_{hkl}|^2$, соответствует в структуре кристалла чему-то, что имеет определенный физический смысл. В настоящем разделе будет рассмотрена природа этой физической сущности. Подойти к ней можно, используя как первоначальную идею введения функции Патерсона, так и исходя из ее представления в виде ряда Фурье. Мы подойдем к вопросу с обеих точек зрения.

Возникновение пиков функции Патерсона. Возьмем функцию Патерсона в ее первоначальном виде до превращения ее в ряд Фурье. Для одномерного случая у нас записывалась в виде

$$A(U) = \frac{1}{a} \int_0^a \varrho(X) \varrho(X + U) dX. \quad (2.38)$$

Это просто выражение для усредненного значения произведения электронных плотностей на концах отрезка, относительная длина которого

равна u , а один конец имеет координату x , причем x может принимать любое значение от 0 до 1. Поскольку электронная плотность является периодической величиной, то выражение (2.38) дает усредненное по периоду ячейки произведение электронных плотностей, находящихся на заданном расстоянии u друг от друга. Очевидно, функция (2.38) достигает больших значений в тех случаях, когда внутри

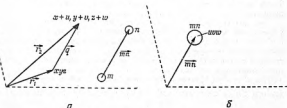


Фиг. 3.

периода a имеются значительные величины электронной плотности, разделенные заданным интервалом u . Обратно, если выражение (2.38) достигает значительной величины для какого-то определенного значения u , то обычно это происходит потому, что где-то внутри периода a , по которому производится усреднение, существует пара максимумов электронной плотности, местоположения которых разделены этим интервалом u .

Рассматриваемая зависимость между ходом изменения электронной плотности и функцией (2.38) иллюстрируется фиг. 3. На фиг. 3,а дано это изменение электронной плотности в некоторой ячейке с периодом длиной a . Функция имеет три максимума 1, 2 и 3. Каждый

из них соответствует центру атома, а электронная плотность (в промежутках) между атомами всюду имеет незначительную величину. Максимумы отделены друг от друга тремя векторами длиною $u_{1,2}$, $u_{2,3}$ и $u_{1,3}$ и одновременно обратными им векторами $u_{2,1}$, $u_{3,2}$ и $u_{3,1}$. Для каждого такого разделяющего вектора произведение электронных плотностей на его концах является большой величиной. Поскольку каждый вектор пробегает своим началом любую точку вдоль



Фиг. 4. а — кристалл; б — функция Патерсона.

всего периода a , то и соответствующее (данному вектору) усредненное произведение будет большим, потому что есть положение, где оно охватывает два атома одновременно. Таким образом, функция (2.38) достигает значительной величины в шести точках, фиг. 3, б, а именно при тех значениях u , которые соответствуют расстояниям между пиками электронной плотности, т. е. $u_{1,2}$, $u_{2,3}$, $u_{1,3}$, $u_{2,1}$, $u_{3,2}$, $u_{3,1}$. При любой величине вектора u , которая не позволит ему соединить пару пиков (фиг. 3, а), как, например, u_p , произведение электронных плотностей на концах вектора никогда не достигает большой величины, и соответственно средняя величина произведения при прохождении вектора u_p через множество точек вдоль всего периода будет небольшой. Поскольку усредненное произведение электронной плотности достигает больших значений только тогда, когда вектор u стягивает два пика электронной плотности, то эти большие значения и являются пиками функции Патерсона.

Это соотношение между пиками функции электронной плотности и пиками функции Патерсона имеет место в несколько более общем виде также и для двумерных и трехмерных случаев. Так, например, строим трехмерную функцию Патерсона, мы исходили из электронных плотностей (2.26) и (2.27) в двух точках с координатами x, y, z и $x+u$, $y+v$, $z+w$. Векторное представление этих координат дано на фиг. 4, а. Координаты x, y, z мы считаем компонентами вектора \vec{r}_1 , а координаты $x+u$, $y+v$, $z+w$ — компонентами вектора \vec{r}_2 :

$$\vec{r}_2 = (x+u)\vec{a} + (y+v)\vec{b} + (z+w)\vec{c}; \quad (2.39)$$

$$\vec{r}_1 = x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}. \quad (2.40)$$

Разность этих двух векторов даст вектор \vec{q} (фиг. 4, а). Аналитически мы его получаем, вычитая выражение (2.40) из выражения (2.39),

$$\vec{q} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}. \quad (2.41)$$

Такой вектор определяет некоторую точку в «патерсоновском пространстве» (фиг. 4, б) с координатами u , v , w .

Функция Патерсона в точке u, v, w (фиг. 4, б) представляет собой усредненное значение произведения электронной плотности в точках x, y, z и $x + u, y + v, z + w$, после того как координатам x, y и z будет предоставлена возможность пробегать все значения от 0 до 1 (в последнем случае координата становится равной длине ребра ячейки) при условии, что все это время u, v и w останутся постоянными.

Иначе говоря, функция Патерсона в некоторой точке на конце вектора \vec{q} в патерсоновском пространстве является усредненным значением произведения электронных плотностей на концах того же вектора \vec{q} в пространстве кристаллической решетки, если вектору \vec{q} , остающемуся постоянным по величине и направлению, дать возможность занять (пройти через) любое положение внутри объема ячейки кристалла. Очевидно, что это усредненное произведение будет велико, если величина и направление вектора таковы, что его концы могут «стянуть» центры двух атомов кристалла, например m и n , фиг. 4, д.

Таким образом, если на обоих концах некоторого вектора \vec{mn} функция электронной плотности будет иметь пики, то результатом этого будет возникновение пика в функции Патерсона на конце вектора \vec{mn} , проведенного из начала «патерсоновского пространства». Еще раз нужно подчеркнуть, что начало вектора \vec{mn} может находиться в любой точке пространства кристаллической решетки, но оно обязательно находится в начальной точке «патерсоновского пространства».

Для функции Патерсона характерен и другой сорт пиков, о котором пока не было ничего сказано. Если длину вектора \vec{q} уменьшить до самых низких значений, то в конечном счете он стягивает точки внутри одного атома. Поскольку электронная плотность внутри атома всегда велика, то этим малым значениям «бегущего» вектора всегда соответствуют большие величины произведения электронной плотности.

Для вектора $\vec{q} = 0$ произведение электронной плотности на концах вектора оказывается суммой произведений электронной плотности каждого атомного пика на самое себя. Таким образом, усредненное значение произведения электронной плотности при $u = 0, v = 0, w = 0$ будет очень велико, так как каждый атом внутри элементарного отрезка (ячейки) вносит в него свой вклад. Этот *начальный пик* характерен для всякой функции Патерсона.

В разобранным одномерном примере было указано, что каждому межатомному вектору $u_{1,1}$ соответствует обратный межатомный вектор $u_{2,1} = -u_{1,2}$. Поскольку эти два вектора связаны центром симметрии, то и функция Патерсона должна быть центросимметричной. Возникновение этой центросимметричности логично проследить, используя представление функции Патерсона в виде ряда Фурье (2.21). Экспоненту в выражении (2.21) можно записать через ее действительную и мнимую составляющие, согласно хорошо известному соотношению Эйлера

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi. \quad (2.42)$$

Если подставить это выражение в (2.21), то функция Патерсона в виде ряда Фурье принимает форму

$$A(u) = \frac{1}{a^2} \sum_h |F_h|^2 (\cos 2\pi hu + i \sin 2\pi hu). \quad (2.43)$$

В соответствии с законом Фриделя (см. [5], стр. 58—61) F_h и F_{-h} одинаковы по величине, но противоположны по фазе, а что касается $|F_h|^2$ и $|F_{-h}|^2$, то они не только равны по величине, но и фазы их также идентичны. В результате в суммировании (2.43) появляются для положительного и отрицательного значений h следующие члены:

$$\begin{aligned} & |F_h|^2 \cos 2\pi hu, \\ & |F_{-h}|^2 \cos 2\pi \bar{h}u = |F_h|^2 \cos 2\pi hu, \\ & |F_h|^2 i \sin 2\pi hu, \\ & |F_{-h}|^2 i \sin 2\pi \bar{h}u = -|F_h|^2 i \sin 2\pi hu. \end{aligned}$$

Легко видеть, что члены с \sin равны, но противоположны по знаку и поэтому попарно взаимно уничтожаются. В результате и выражение (2.43) принимает более простой вид

$$A(u) = \frac{1}{a^2} \sum_h |F_h|^2 \cos 2\pi hu. \quad (2.44)$$

Эта функция центросимметрична, так как остается одинаковой для положительных и отрицательных значений параметра u . Обратим внимание на то, что центросимметричность функции Патерсона вызывается идентичностью величин $|F_h|$ и $|F_{\bar{h}}|$ или для более общего случая функции Патерсона идентичностью величин $|F_{hkl}|$ и $|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$. Последнее же следует из закона Фриделя, который имеет силу только при том условии, что длина волны используемого рентгеновского излучения не находится в непосредственной близости от края поглощения одного из элементов, входящих в кристалл.

Вышеприведенное рассуждение должно было раскрыть основные характеристические черты функции Патерсона, в особенности соотношение между пиками функции Патерсона и пиками функции электронной плотности. Наиболее существенные характеристические особенности функции Патерсона могут быть сформулированы следующим образом:

а. В функции электронной плотности положения пиков соответствуют центрам атомов в структуре кристалла. Пусть в трехмерном случае местоположения этих пиков задаются выходящими из выбранного начала векторами $\vec{m}, \vec{n}, \vec{p}, \dots$. Атомы, находящиеся на концах этих векторов, обозначим соответственно m, n, p, \dots . Каждой возможной паре пиков функции электронной плотности, а именно $m : n, m : p, n : p, \dots$, соответствует один пик функции Патерсона. Другими словами, в функции Патерсона существует столько пиков, сколько пар пиков имеется в функции электронной плотности. (Некоторые подробности этого соответствия будут разобраны в следующих двух разделах). Положения пиков функции Патерсона совпадают с концами векторов, которые выходят из единого начала, а сами векторы равны (и параллельны) разностям векторов $\vec{m}, \vec{n}, \vec{p}, \dots$ функции электронной плотности. Связь между некоторыми произвольно выбранными патерсоновскими пиками и положениями атомов в кристалле можно представить в виде следующей таблицы.

Таблица 1

Пространство кристаллической решетки			Патерсоновское пространство		
обозначение атома	вектор, определяющий местоположение атома	координаты атома	обозначение пика	вектор, определяющий пик	координаты пика
m	\vec{m}	$x_1 \ y_1 \ z_1$	$m\bar{n}$	$\vec{m}\bar{n}$	$x_2 = x_1, \ y_2 = y_1, \ z_2 = z_1$
n	\vec{n}	$x_1 \ y_1 \ z_1$	$m\bar{p}$	$\vec{m}\bar{p}$	$x_2 = x_1, \ y_2 = y_1, \ z_2 = z_1$
p	\vec{p}	$x_1 \ y_1 \ z_1$	$n\bar{p}$	$\vec{n}\bar{p}$	$x_2 = x_1, \ y_2 = y_1, \ z_2 = z_1$

б. Поскольку вектор с нулевой длиной стягивает две точки внутри пика электронной плотности в центральной части каждого атома, то функция Патерсона содержит также пики, соответствующие каждому атому в отдельности, а общим местом для всех этих пиков является начальная точка патерсоновского пространства. Это означает, что функция Патерсона имеет пики не только для каждой пары атомов $m : n$, с разными m и n , но в ней существуют пики и для каждой пары $m : m, n : n, p : p, \dots$, в которой оба атома являются одним и тем же атомом.

в. Поскольку функция Патерсона центросимметрична, то каждому пикну для пары атомов $m : n$ соответствует центросимметрично расположенный пик — «спутник» от пары атомов $n : m$. Пики, соответствующие частному случаю спаривания атома с самим собой, обязательно обладают центром симметрии, т. е. каждый пик в то же время является своим центросимметричным спутником.

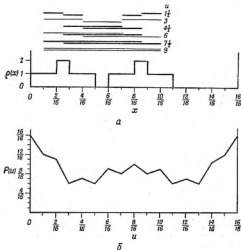
г. Как следствие из только что проведенных рассуждений, всю совокупность пиков функции Патерсона можно представить в виде простой квадратной матрицы. Если некоторые атомы в кристалле обозначить через $a, b, c, d \dots$ и если учитывать также их сочетания вида $a : a$ и, кроме того, помнить, что каждая комбинация вида $a : b$ имеет спутника $b : a$, то общее число возможных комбинаций представляет собою все возможные сочетания (размещения) по два из a, b, c, d, \dots , а именно:

$$\begin{array}{cccc}
 a : a & a : b & a : c & a : d \dots \\
 b : a & b : b & b : c & b : d \dots \\
 c : a & c : b & c : c & c : d \dots \\
 d : a & d : b & d : c & d : d \dots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{array} \quad (2.45)$$

Если общее число атомов в ячейке кристалла n , то из этой матрицы следует, что число пиков функции Патерсона будет n^2 . Расположенные по основной диагонали пары, число которых равно n , являются комбинациями типа $a : a$. Они создают n пиков, объединяющихся в начале ячейки. Таким образом имеется лишь $n^2 - n = n(n - 1)$ пиков, не попадающих в начало. Считая n объединенных в начале пиков за один, получим, что общее число различных пиков в функции Патерсона составляет $1 + n(n - 1)$. Пары, симметричные по отношению к главной диагонали матрицы (2.45), будут, очевидно, такие, как $a : b, b : a$. Следовательно, так связанные между собою сочетания являются центросимметричными в патерсоновском пространстве.

К сожалению, приходится констатировать, что $n(n - 1)$ пиков функции Патерсона не всегда разрешаются. Наиболее общая причина этого следующая: так как каждый атом характеризуется некоторым индивидуальным объемом, в котором уже не может находиться другой атом или часть его объема (упаковочное условие), то n атомов ячейки кристалла физически разрешаются. Предположим, что они разрешаются также в их фурье-изображении электронной плотности при использовании, например, l коэффициентов Фурье. В патерсоновском пространстве эти n атомов определяют n^2 пиков, и последние должны проявиться при помощи только l коэффициентов Фурье. Нет никакой гарантии, что если l коэффициентов Фурье могут дать разрешение n атомов, то они же обеспечат разрешение и n^2 атомов; действительно, в общем случае разрешения не получается. Это совершенно общее положение отягчается еще следующей особенностью: если в пространстве кристаллической решетки вектор, соединяющий атомы a и b , окажется равным и параллельным (или почти таковым) другому вектору, соединяющему, например, атом c с атомом d , то после переноса этих векторов в общее начало патерсоновского пространства они накладываются (или почти накладываются) друг на друга. Отсюда следует, что два пика на концах этих векторов полностью (или почти полностью) совпадают и не могут быть разрешены.

Дополнительные максимумы. Хартман и Вингнер [4] обратили внимание на факт существования некоторых распределений электронной плотности, которые имеют l формальных максимумов, а соответствующая им функция Патерсона обладает более чем $l(l-1)$ пиками. Один из их примеров подобного распределения электронной плотности приведен на фиг. 5, а, на которой видны два формальных максимума, отстоящие один от другого на $\frac{6}{10}$. Соответствующая функция



Фиг. 5.

Патерсона построена на фиг. 5, б, на которой мы находим ожидаемый пик на $\frac{6}{10}$, но также и дополнительные пики на $\frac{4}{10}$ и $\frac{8}{10}$. Другой аналогичный пример распределения электронной плотности приводится на фиг. 6, а. Здесь имеется два формальных максимума с интервалом $\frac{12}{30}$. Соответствующая функция Патерсона изображена на фиг. 6, б, на которой мы находим ожидаемые пики на $\frac{12}{30}$ и $\frac{12}{30}$, но имеется также добавочный пик на $\frac{10}{30}$.

Хартман и Вингнер приводят эти примеры как случаи, когда для l пиков электронной плотности возникает больше ожидаемых $l(l-1)$

все атомы полностью разрешаются, как это имеет место в трехмерном случае, но если некоторые атомы не разрешаются, что имеет место в проекциях, то с этой возможностью приходится считаться.

КВАДРАТИЗИРОВАННЫЙ КРИСТАЛЛ [3]

Более просто и более наглядно мы придем к основным свойствам патерсоновской функции, исследуя смысл $|F_{MM}|^2$. Исходим из наиболее простого кристалла, в ячейке которого имеется только два атома, положения которых определяются относительными координатами $x_1 y_1 z_1$ и $x_2 y_2 z_2$. Введем сокращенные обозначения

$$\begin{aligned} H &= i 2\pi h, \\ K &= i 2\pi k, \\ L &= i 2\pi l. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Тогда волну, рассеиваемую этим кристаллом, можно представить в виде

$$F_{MM} = f_1 e^{Hx_1 + Ky_1 + Lz_1} + f_2 e^{Hx_2 + Ky_2 + Lz_2}. \quad (2.47)$$

Величина $|F_{MM}|^2$ получается из F_{MM} путем умножения последней на комплексно-сопряженную величину \bar{F}_{MM}

$$\begin{aligned} |F_{MM}|^2 &= F_{MM} \bar{F}_{MM} = \\ &= F_{MM} F_{MM}^*, \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} |F_{MM}|^2 &= (f_1 e^{Hx_1 + Ky_1 + Lz_1} + f_2 e^{Hx_2 + Ky_2 + Lz_2}) (f_1 e^{-Hx_1 - Ky_1 - Lz_1} + \\ &+ f_2 e^{-Hx_2 - Ky_2 - Lz_2}), \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} |F_{MM}|^2 &= f_1^2 + f_2^2 + \\ &+ f_1 f_2 e^{iH(x_1 - x_2) + iK(y_1 - y_2) + iL(z_1 - z_2)} + \\ &+ f_1 f_2 e^{iH(x_2 - x_1) + iK(y_2 - y_1) + iL(z_2 - z_1)}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Последнее выражение сейчас полностью соответствует выражению для $h k l$ -волны, рассеиваемой 4-мя атомами, из которых два с рассеивающими способностями f_1^2 и f_2^2 находятся в начале, а два других с рассеивающей способностью $f_1 f_2$ у каждого расположены в точках с координатами

$$(x_2 - x_1), (y_2 - y_1), (z_2 - z_1)$$

и

$$(x_1 - x_2), (y_1 - y_2), (z_1 - z_2).$$

Такую же волну рассеивал бы воображаемый кристалл, атомы которого имеют эти отражающие способности и координаты. Представляется удобным этот фиктивный кристалл назвать *квадратизированным кристаллом*.

в квадратизированном кристалле должно быть n^2 атомов, из которых у n атомов центры находятся в начале, так что в общих положениях размещаются $n^2 - n$ атомов. Из матрицы (2.53) видно, что у атомов, симметрично расположенных по отношению к главной диагонали, координаты противоположны по знаку, и, таким образом, расположение всей совокупности атомов в квадратизированном кристалле центросимметрично.

Каждому кристаллу соответствует квадратизированный кристалл. Рассеивающая способность квадратизированного кристалла для каждого спектра равна квадрату отражающей способности реального кристалла. Распределение атомов в квадратизированном кристалле можно найти методами фурье-анализа, построив стандартными приемами ряды Фурье, коэффициентами Фурье в которых являются рассеивающие способности, отнесенные к единице объема ячейки, т. е. $F_{\text{квт}}/V$.

Ряд Патерсона, как уже было показано в выражениях (2.35), имеет коэффициенты $|F_{\text{квт}}|^2/V^2$. Следовательно, из функции Патерсона получается фурье-картина, отличающаяся от фурье-изображения для квадратизированного кристалла только тривиальным множителем $1/V$. Фактически же карты, получаемые при помощи рядов Фурье для функции Патерсона, дают положения атомов в квадратизированном кристалле.

На этой особенности стоит остановиться и с другой точки зрения. Если в фурье-синтезе использованы коэффициенты F/V , то в результате мы получим распределение электронной плотности $\rho(xyz)$. Если взяты коэффициенты $|F|^2/V$ (т. е. в синтезе электронной плотности значения F всего лишь заменены на $|F|^2$), то результатом является карта квадратизированного кристалла, который мы будем обозначать как $P(xyz)$. Если же в качестве коэффициентов использовать величины $|F|^2/V^2$, получится то, что обычно называют синтезом Патерсона и обозначают $A(xyz)$. Собственно синтез Патерсона и синтез для квадратизированного кристалла, очевидно, связаны следующим соотношением:

$$A(xyz) = \frac{1}{V} P(xyz). \quad (2.55)$$

Дополнительный множитель $1/V$ возникает в собственно функции Патерсона из-за того, что последняя, как было показано в (2.5) и (2.22), получается при использовании усредненных по объему V произведений электронной плотности. Это несколько произвольный способ выведения функции, и таковая могла быть получена простым интегрированием произведения электронной плотности по объему V . В последнем случае функция Патерсона имела бы вид $P(xyz)$, а не $A(xyz)$. Форма $P(xyz)$ имеет некоторые преимущества:

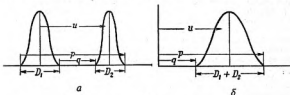
- 1) она проще;
- 2) она сходна с фурье-представлением для $\rho(xyz)$, в котором всего лишь F^2 заменены на F ;

3) Функция $P(xyz)$ имеет точно такой же смысл, что и группы векторов, разбираемые в гл. 8.

Без специальных указаний впредь синтез Патерсона будет означать синтез для квадратизированного кристалла $P(xyz)$, в соответствии с чем координаты x, y, z и u, v, w следует считать относительными координатами, выраженными соответственно в долях осей a, b и c , принимаемых за единицы.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПАТЕРСОНОВСКИХ ПИКОВ

Из предыдущих рассуждений очевидно, что пики на патерсоновской карте таковы, каких можно было бы ожидать от «синтетических» атомов с некоторым специфическим распределением электронов. В общем случае каждому патерсоновскому пикку соответствует



Фиг. 7.

два атома в кристаллической структуре. Пусть число электронов в этих атомах равно Z_1 и Z_2 , а их рассеивающие способности соответственно будут f_1 и f_2 . На патерсоновской карте пик, соответствующий этим двум атомам, представляет как бы фурье-изображение некоторого воображаемого атома, рассеивающая способность которого пропорциональна произведению $f_1 f_2$. При нулевом угле рассеяния мы имеем вместо $f_1 f_2$ просто $Z_1 Z_2$, а это означает, что воображаемый атом ведет себя так, как если бы в его атомном объеме заключалось $Z_1 Z_2$ электронов. Другими словами, общее число электронов в патерсоновском пике пропорционально $Z_1 Z_2$. Следствием этого будет то, что площадь под патерсоновским пиком, соответствующим одномерному синтезу, или объем под пиком двумерной патерсоновской проекции пропорциональны произведению $Z_1 Z_2$.

У патерсоновского пика основание шире, чем у пика электронной плотности. Простое геометрическое объяснение дано на фиг. 7, а где изображены два пика электронной плотности (их можно считать или одномерными пиками или сечениями двумерных пиков). Очертания патерсоновского пика, соответствующего этой паре, можно построить качественно, помня, что числовые значения функции Патер-

сона представляют собой усредненные произведения электронных плотностей на концах вектора \mathbf{u} (фиг. 7, а), собираемые этим \mathbf{u} при перемещении его вдоль сечений пиков. Это произведение не обращается в нуль только при условии, что левый конец вектора всегда остается внутри левого пика, а правый конец вектора всегда остается внутри правого пика. Поскольку функция Патерсона в границах пика не должна быть равной нулю, то это определяет минимальную длину вектора q и максимальную длину вектора p . Итак, патерсоновский пик (фиг. 7, б) ограничивается значениями u , попадающими внутрь отрезка $p-q$. Из фиг. 7, а видно, что $p-q = D_1 + D_2$, где члены в правой части представляют собою «диаметры» двух пиков функции электронной плотности. Таким образом, патерсоновский пик простирается на участке, линейные размеры которого равны сумме участков порождающих его двух пиков электронной плотности.

В двух измерениях площадь патерсоновского пика пропорциональна квадрату суммы линейных размеров двух соответствующих ему пиков электронной плотности, т. е. пропорциональна $(D_1 + D_2)^2$. Подобным же образом объемы трехмерных патерсоновских пиков пропорциональны $(D_1 + D_2)^3$. Если оба атома в кристалле одинаковы, то соотношение упрощается, а именно, в двух измерениях площадь патерсоновского пика в четыре раза больше площади одного пика электронной плотности, а в трех измерениях объем патерсоновского пика в восемь раз больше объема одного пика электронной плотности.

Следует подчеркнуть, что *высота* патерсоновского пика не является мерой произведения чисел электронов, $Z_1 Z_2$, для двух атомов. Число электронов $Z_1 Z_2$ должно содержаться в объеме патерсоновского пика высотой H с основанием $D_1 + D_2$. Таким образом, высота пика, с одной стороны, прямо пропорциональна $Z_1 Z_2$, а с другой, обратно пропорциональна сумме поперечных сечений пиков электронной плотности в случае одномерного патерсоновского пика, квадрату этой суммы для двумерного патерсоновского пика и ее кубу для трехмерного патерсоновского пика. Не всегда высокий патерсоновский пик обязан своим происхождением наличию пары тяжелых атомов; *высота пика определяется произведением «плотностей» атомов, входящих в пару*. В соответствии с этим она велика для пары плотных атомов и мала для пары рыхлых (размазанных) атомов. Это положение хорошо иллюстрируют два примера: патерсоновский пик, соответствующий паре из ионов Si^{++++} , и пик, соответствующий паре ионов O^{--} . И Si^{++++} и O^{--} имеют каждый по 10 электронов, но эти электроны в плотном ионе Si^{++++} расположены очень компактно, в то время как в рыхлом ионе O^{--} они разрежены. В результате этого патерсоновский пик, создаваемый парой ионов $\text{Si}^{++++}:\text{Si}^{++++}$, очень острый и выделяющийся по мощности, в то время как пик, соответствующий паре $\text{O}^{--}:\text{O}^{--}$, настолько размазан, что в соседстве с пиком от Si^{++++} его можно заметить с трудом; тем не менее оба патерсоновских пика «содержат» одно и то же суммарное число «электронов».

СИСТЕМА ОБОЗНАЧЕНИЙ ДЛЯ ПАТЕРСОНОВСКИХ СИНТЕЗОВ

В предыдущих разделах этой главы принималось или подразумевалось, что элементарная ячейка кристалла в общем случае имеет ребра a , b , c , вдоль которых переменные x , y и z соответственно принимают любые значения от 0 до 1. Если два атома находятся в положениях $x_1 y_1 z_1$ и $x_2 y_2 z_2$, то у функции Патерсона появляется пик в точке uvw , причем

$$u = x_2 - x_1,$$

$$v = y_2 - y_1,$$

$$w = z_2 - z_1$$

Величины uvw являются компонентами вдоль ребер ячейки вектора, соединяющего атомы 1 и 2. Отсюда следует, что переменные u , v и w изменяются в тех же пределах, как и переменные x , y , z , и что ячейка, в пределах которой u , v , w принимают все значения от 0 до 1, совпадает с ячейкой, в которой изменяются от 0 до 1 и координаты xuz . Другими словами, патерсоновская ячейка тождественна ячейке кристалла, но содержание этих ячеек и его физический смысл различны. В кристаллической ячейке находятся электроны, и функции $\rho(xuz)$ дает распределение электронной плотности по ячейке. В патерсоновской ячейке собраны концы векторов (которым приписан вес в соответствии с плотностью, накопленной каждым вектором uvw при прохождении им всего объема кристаллической ячейки), и функции Патерсона дает распределение соответствующей «векторной плотности» в той же ячейке. Поскольку переменные xuz и uvw , изменяясь, покрывают объем одной и той же ячейки, то обычно принято использовать переменные xuz для функции электронной плотности и для функции векторной плотности; различают последние соответствующим обозначением функции, ρ или P . Таким образом,

$\rho(xuz)$ означает изменяющуюся в ячейке электронную плотность,

в то время как

$P(xuz)$ означает изменяющуюся в ячейке «векторную» плотность.

ПРОЕКЦИИ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА

Вычисление для некоторого кристалла полной трехмерной функции Патерсона в виде синтеза Фурье требует очень большой затраты труда, и только очень ограниченное число подобных расчетов было выполнено до настоящего времени. Более распространен метод вычисления проекций такого синтеза.

Проекция трехмерной функции электронной плотности $\rho(xyz)$ на плоскости, перпендикулярные направлениям c , b , a , соответственно будут

$\rho(xy)$, т. е. при проектировании вдоль оси c исчезает координата z ;

$\rho(xz)$, т. е. при проектировании вдоль оси b исчезает координата y ;

$\rho(yz)$, т. е. при проектировании вдоль оси a исчезает координата x .

Поскольку синтез Патерсона можно рассматривать как синтез Фурье для некоего фиктивного кристалла, то, следовательно, проекция его на плоскости, перпендикулярные осям c , b и a , соответственно будут:

$P(xy)$, т. е. при проектировании вдоль оси c исчезает координата z ;

$P(xz)$, т. е. при проектировании вдоль оси b исчезает координата y ;

$P(yz)$, т. е. при проектировании вдоль оси a исчезает координата x .

Одним из практических преимуществ использования проекций синтезов Патерсона является то, что все исходные данные, нужные для построения проекции, можно извлечь из одного рентгеновского снимка. В соответствии с выражением (2.37) можно сказать:

Коэффициентами при построении $P(xy)$ являются величины $|F_{hk0}|^2$, которые можно получить из одной веисенбергограммы (гонометрической развертки) или прецессионного снимка вокруг оси c .

Коэффициентами для $P(xz)$ служат $|F_{h0l}|^2$, которые получают из веисенбергограммы или прецессионного снимка вокруг оси b .

Коэффициентами для $P(yz)$ являются $|F_{0kl}|^2$, которые можно получить из веисенбергограммы или прецессионного снимка вокруг оси a .

Одним из существенных недостатков проекций синтезов Патерсона является то, что разрешение пиков в них намного хуже, чем в полном синтезе Патерсона $P(xyz)$, и уже в кристаллах средней сложности разрешение может оказаться столь плохим, что проекция синтеза Патерсона становится почти или совсем бесполезной.

Остановимся на различии между $P(xy)$ и $P(xy0)$. Первая представляет собою проекцию полного трехмерного синтеза $P(xyz)$ вдоль направления c ; вторая является сечением полного трехмерного синтеза $P(xyz)$ по плоскости $xy0$.

Замечания о знаке экспоненты в функции Патерсона

Данный в этой главе вывод функции Патерсона приводит к такому ее виду, где экспоненте приписывается положительный знак, как, например, в (2.21). Это является следствием того, что электронная плотность выбрана в точке $x + u$ [см. (2.2)]. Однако при соблюдении закона Фриделя функция Патерсона оказывается центросимметричной, что было указано на стр. 29 и 30. При этих обстоятельствах знак экспоненты может быть выбран произвольно, поскольку минимая компонента в (2.43) исчезает. Обычно используют знак минус, что соблюдается и в большинстве последующих разделов книги. Это придает функции Патерсона вид, наиболее сходный с таковым для функции электронной плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patterson A. L., Phys. Rev., **46**, 372 (1934).
A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals.
2. Patterson A. L., Zs. Krist., **90**(A), 517 (1935).
A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals.
3. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci. US, **34**, 277 (1948).
Some relations between the F 's and F^2 's of x-ray diffraction.
4. Hartman Ph., Wintner A., Phys. Rev., **81**, 271 (1951).
On the maxima of the Patterson functions.
5. Buerger M. J., X-ray crystallography, New York, 1942, p. 55.
(См. перевод: М. Бюргер, Рентгеновская кристаллография, ИЛ, 1948.)

ПЕРВЫЕ РАЗВЕДОЧНЫЕ ПАТЕРСОНОВСКИЕ СИНТЕЗЫ

Предыдущая глава была посвящена выводу функции Патерсона и демонстрации ее основных теоретических особенностей. В этой главе несколько характерных патерсоновских синтезов для реальных кристаллов будут разобраны в свете основной трактовки патерсоновской функции, и ее особенности, выведенные теоретически, будут продемонстрированы на конкретных примерах.

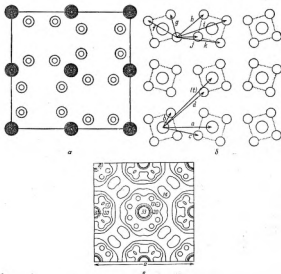
Сразу следует указать, что интерпретация патерсоновских синтезов будет наиболее эффективна, если ее увязывать с симметрией кристаллов. Подобной интерпретации патерсоновских синтезов симметрических кристаллов специально будут посвящены гл. 6 и 7, в примерах же, используемых в этой главе, специального упора на симметрию нет.

Использование патерсоновского синтеза при расшифровке кристаллической структуры по существу является нахождением совокупности векторов кристалла, разности которых дают полный набор векторов, соединяющих начало патерсоновского синтеза со всеми его пиками. Эта фиксация векторов все время должна контролироваться требованием, чтобы произведение чисел электронов в двух атомах на концах вектора из кристаллической структуры было пропорционально (условному) числу «электронов» в соответствующем патерсоновском пике, точнее, объему под патерсоновским пиком в двумерной патерсоновской проекции. Обычно это условие приводит к тому, что только пары из тяжелых атомов создают хорошо выступающие патерсоновские пики. Пары из легких атомов порождают пики, которые легко вьзнут, заглатываются общим фоном синтеза и потому не могут быть из него выделены или распознаны иными приемами.

ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ К-ФОСФАТ

Структура KH_2PO_4 является сравнительно простым примером, иллюстрирующим взаимную связь между патерсоновской картой и картой распределения в кристалле электронной плотности. Патерсоновская карта (проекция) для этой кристаллической структуры была исторически первой (рассчитанной самим Патерсоном) [1]. Сама кристаллическая структура уже была полностью расшифро-

наша Вестом, применившим методы фурье-анализа [8]. Кристаллы KH_2PO_4 тетрагональны; пространственная группа $I42d$, симметричная, ее проекция на плоскость (001) определяется плоской группой $c4mg$. Центрированная квадратная ячейка этой проекции характеризуется параметром $a = b = 7,43 \text{ \AA}$. На фиг. 8, а приведена рассчитанная Вестом проекция электронной плотности $\rho(x, y)$. Крупные пики



Фиг. 8. Структура KH_2PO_4 .

а — проекция электронной плотности $\rho(x, y)$; б — некоторые важнейшие структурные векторы из проекции электронной плотности, представленной на фиг. 8, а; в — Pattersonовская проекция $P(x, y)$.
Фиг. 8, а дана по Весту [8], фиг. 8, б — по Патерсону [1].

представляют взаимонакладывающиеся в этой проекции атомы К и Р, все менее крупные пики соответствуют атомам О.

При составлении пар из двух сортов пиков на карте электронной плотности с тем, чтобы каждая такая пара определяла патерсоновский пик, мы встретимся лишь с тремя возможностями. Обозначая взаимонакладывающиеся пики К и Р символом $(K + P)$ и считая,

что все атомы ионизированы, мы придем к следующим комбинациям ионов и соответственным произведениям чисел электронов:

Пара	Произведение чисел электронов $Z_1 Z_2$
1. $(K + P):(K + P)$	$(18 + 10) \times (18 + 10) = 28^2 = 784$
2. $(K + P):O$	$(18 + 10) \times 10 = 28 \times 10 = 280$
3. $O:O$	$10 \times 10 = 100$

Эти цифры указывают, что в патерсоновской проекции $P(xy)$ мы должны найти пики, электронное содержание которых будет характеризоваться тремя различными величинами, с примерным соотношением 8:3:1. Здесь не делается попытки предсказать высоты этих пиков, поскольку это требует нахождения площадей под каждым атомом, и мы можем только сказать, что пики типа 3 должны характеризоваться большими площадями, и потому высоты их будут весьма невелики. Действительно, на патерсоновской карте (фиг. 8, в) если не принимать во внимание начального пика, мы видим пики трех сортов, с высотами, помеченными соответственно числами 30, 17 и 14. Можно считать, что пики с высотой 14 представляют собой наложение некоторого числа пиков типа 3. (Пик с высотой 33 является в центрированной ячейке повторением начального пика и соответствует ΣZ^2 . За счет специфических особенностей разбираемой структуры этот пик лишь немногим превышает самый высокий неначальный пик 30. Это достаточно исключительный случай, обычно начальный пик весьма значительно превышает все другие пики.)

Это предварительное обсуждение дает нам приблизительные ожидаемые высоты различных пиков в $P(xy)$. Местонахождение пиков фиксируется после того, как будут установлены все различные с точки зрения симметрии типы векторов между всеми сортами атомов. Эти векторы выделены на фиг. 8, б; они распадаются на три нижеуказанных типа:

- | | |
|---|---|
| 1. (i) a , | a' ; |
| 2. b , c , | b' , c' ; |
| 3. (ii) d , g , h , i , j , k , | d' , g' , h' , i' , j' , k' . |

Штрихи указывают, что векторы могут быть разделены на две группы, которые друг другу эквивалентны и связаны операцией отражения в зеркальной плоскости.

Не все эти векторы достаточно разделены друг от друга, чтобы создать собственные пики, но все же на $P(xy)$ (фиг. 8, в) можно четко выделить следующие. Векторы, соответствующие косой трансляции (d), просто повторяют начальный пик с высотой 33 во всех узлах c -центрированной сетки. Векторы a и a' создают самые значительные (после начального) пики с высотой 30. Векторы b и b' соответствуют восьми пикам с высотой 17, которые связаны друг с другом симметрией ячейки и окружают начальный пик 33. Векторы c и c' соответствуют восьми другим возвышенным областям тех клевероподобных листиков, которые окружают пики с высотой 30. За счет малого числа элект-

ронов под пиками типа 3 и расплывания последних на площадях, в четыре раза больших занятых кислородными пиками на $g(xy)$, пики типа 3 нормально полностью теряются на общем фоне карты. Некоторые из них, однако, кооперируясь, создают почковидные области с высотой 14.

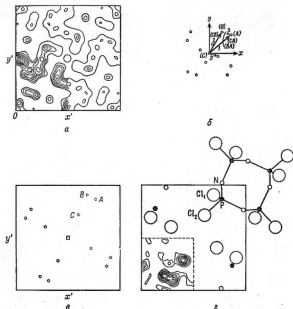
Если этот ход рассуждений провести в обратном направлении, то патерсоновская проекция будет служить ключом для расшифровки структуры KN_2PO_4 . Пики с высотой 33 это, несомненно, только начальный пик и его трансляционное повторение, и из них никаких сведений о распределении атомов в ячейке не вытекает. Исходя из чисел атомов K и P, приходящихся на элементарную ячейку, а также из условий высокой симметрии, следует, что эти более тяжелые атомы попадают в частные положения, которые в проекции $g(xy)$ перекрывают друг друга в точках $0\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}0$. Такое их распределение подтверждается расположением в патерсоновской проекции $P(xy)$ наиболее крупных пиков с высотой 30. В нашем вышеприведенном перечне это — пики типа 1. Остается найти положения кислородных атомов. Пики, создаваемые парами катион (плюс P') — кислород, принадлежат к типу 2, т. е. это вторые по высоте пики. Но поскольку положения тяжелых атомов известны, то и положения кислородных атомов фиксируются этими векторами: тяжелый атом (пара их) — кислород. Соответствующий характеристический пик дает нам координаты O, а именно: $x = 0,081$, $y = 0,117$, и это как раз те значения, к которым ранее пришел Вест с помощью других методов. (Две группы пиков с высотой 17 связаны между собою интересными симметрическими связями, на общих закономерностях которых мы остановимся в гл. 6.)

ТЕТРАФОСФОНИТРИХЛОРИД

Одной из первых, расшифрованных с помощью патерсоновских проекций, была структура $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_6$. Авторами анализа были Кетелар и Фриз [2], выполнившие его вскоре после опубликования Патерсоном принципов $|F|^2$ -рядов.

Кристаллы $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_6$ тетрагональны, соответствующая пространственная группа $P4_2/n$. Ячейка содержит две формульные единицы указанного состава, и химические свойства соединения свидетельствуют о большой вероятности того, что структура составлена из индивидуальных молекул, и потому наиболее вероятным кажется распределение всех атомов по общим восьмикратным положениям. Симметрия проекции данной группы на плоскость (001) характеризуется плоской группой $c4$. У центрированной ячейки размеры $a = b = 10,82$ Å. От центрированной квадратной ячейки Кетелар и Фриз перешли к примитивной с симметрией $p4$ при сторонах ячейки $a' = b' = \frac{1}{2} a \sqrt{2} = 7,66$ Å.

При синтезе патерсоновской проекции $P(x'y')$ авторы использовали описываемый в следующей главе метод, позволяющий удалить



Фиг. 9. Структура $P_3N_4Cl_6$.

a — паттерсоновская проекция $P(x'y')$; b — элементарная ячейка, выделенная в ближайшем соседстве с началом; c — расположение тяжелых атомов, выделенное из диаграммы a и (части) b ; d — проекция векторной плотности $\rho(x'y')$ и ее расчленение.

Фиг. 9а, б и г даны по Кетолару и Фризу [2] с некоторыми изменениями.

начальный пик. На паттерсоновской проекции фиг. 9, а выступает ряд хорошо разрешенных пиков. Высоты ожидаемых пиков определяются произведениями атомных номеров для каждой пары, отбрасываемой из трех сортов атомов:

$$Cl \quad Z = 17,$$

$$P \quad Z = 15,$$

$$N \quad Z = 7,$$

Совершенно очевидно, что патерсоновские пики, которые порождаются всеми парами, составленными из Ci и P , будут примерно одинаковой высоты, тогда как пики, порождаемые парами, в которые входят N , будут по сравнению с первыми незначительными, и потому в начале анализа атомы N не должны привлекать нашего внимания.

Тактический прием, используемый при расшифровке структуры по патерсоновской проекции, сводится к выделению из наиболее коротких векторов такой тройки, которая «смыкается» в треугольник. Наиболее короткие векторы в данном случае соответствуют пикам, помеченным на фиг. 9, б цифрами 1, 2 и 3. Полный связанный симметрией набор из подобных пиков вокруг начала выделен на фиг. 9, в, и легко видеть, что действительно эти векторы связаны между собой так, что $\vec{1} - \vec{2} = \vec{3}$. Объяснение этого факта сводится к тому, что в структуре имеется три атома A , B и C , межатомные векторы которых связаны соотношением $\vec{CA} - \vec{CB} = \vec{BA}$. Симметрия всей структуры требует, чтобы таких треугольников было четыре (фиг. 9, в), и они должны быть симметрично расположены вокруг 4-ной оси, проходящей через центр элементарного квадрата.

Сейчас нам известен один такой характерный треугольник в структуре, а также его ориентация в отношении осей, но все еще мы не знаем его расположения в ячейке. Но пока что мы и использовали только те межатомные векторы, которые создаются атомами в вершинах этого треугольника. Векторы между точками из различных треугольников порождают добавочные патерсоновские векторы, которые отвечают неиспользованным еще пикам на $P(x' y')$ (фиг. 9, а). Правильным расположением ключевого треугольника будет то, которое создаст эти еще неиспользованные пики. Это положение было установлено методом проб и ошибок и как раз и изображено на фиг. 9, в. Положения атомов, устанавливаемые из этой диаграммы, были уточнены с использованием основной связи между координатами патерсоновского пика u и v и координатами $x_i y_i$ и $x_j y_j$ двух атомов структуры i и j , а именно:

$$u = x_i - x_j,$$

$$v = y_i - y_j.$$

Подобных уравнений можно было составить намного больше, чем число неизвестных, так что имелась возможность найти средние значения искоемых координат x и y .

Таким образом, были найдены точные координаты атомов P и Ci без разделения их по сортам. Из соображений упаковки (атомные радиусы) позиции A необходимо было считать атомами P , тогда как атомы Ci размещаются по обеим позициям B и C . При известных координатах всех тяжелых атомов в структуре можно было с уверенностью определить фазы (знаки) $P(h k 0)$, необходимые для фурье-синтеза электронной плотности. Этот синтез $\rho(x' y')$ приводится в нижнем левом квадранте фиг. 9, з, и из него устанавливаются координаты более легких атомов N .

ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ К-БИСФЕНИЛАЦЕТАТ

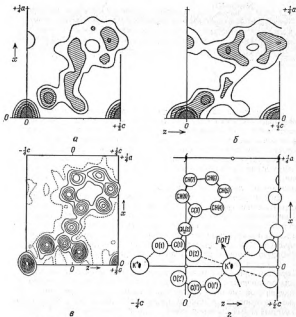
Если в ячейке кристалла имеется единственный тяжелый атом совместно с некоторым числом легких, то векторы, соединяющие тяжелый атом с легкими, дают на патерсоновской карте относительные положения этих легких атомов. Векторы, связывающие друг с другом одни легкие атомы, настолько мало выделяются в этом случае, что их наложение на основную картину не портит ее. Эта характерная особенность патерсоновских карт при наличии тяжелого атома здесь иллюстрируется на примере структуры однозамещенного щелочного бисфенилацетата [4].

Рубидиевая и калиевая соли изоморфны. Для обеих мы имеем по четыре молекулы в ячейке при пространственной группе $I2/a$. При проектировании на плоскость (010) мы получаем плоскую группу $p2$. В соответственной плоской ячейке размеры a и c уменьшаются вдвое, т. е. на такую ячейку приходится одна молекула $\text{KN}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Патерсоновские проекции $P(xz)$ для рубидиевой и калиевой солей изображены на фиг. 10, a и b . В обеих проекциях выступают характерные общие черты, и это должно быть «картиной» органической части, создаваемой векторами от тяжелого щелочного атома до легких атомов из органической части молекулы. Состав последней $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{COOH}$, т. е. имеется гексагональное бензольное кольцо, к одному из атомов C которого присоединена в виде «рыбьего хвоста» группа $\left[\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \right]$ (атомы водорода пока не учитываются).

Такая конфигурация удовлетворительно согласуется с основными линиями фиг. 10, a и b . Из этого сходства (корреляции) можно найти приближенные положения атомов по отношению к щелочному атому. Симметрия ячейки требует, чтобы единственный щелочной атом находился в частном положении, а именно в начале плоской ячейки. Таким образом патерсоновская проекция оказалась вчерне проекцией — картой кристаллической структуры, которая позволила определить фазы (знаки) $F(h0l)$, необходимые для фурье-синтеза $g(xz)$. Результаты этого синтеза представлены на фиг. 10, a и вытекающая из него структура на фиг. 10, z .

В примерах подобного рода, когда в структуре кристалла имеется тяжелый атом, патерсоновская карта заключает в себе и карту (картину) молекулы. На практике, однако, этот метод полезен только тогда, когда на ячейку приходится всего лишь один тяжелый атом.

Причина сводится к тому, что не всегда возможно отделить нужную молекулярную картину из ряда эквивалентных, взаимно накладывающихся по условиям симметрии. В особенности такая задача трудна при высокосимметричных кристаллах. Некоторые вопросы, связанные с неоднозначностью разрешения патерсоновских карт с тяжелыми атомами, разбираются нами в следующей главе в разделе, посвященном разностным синтезам Патерсона.



Фиг. 10. Кристаллическая структура NiH_4 - и KII -бисфенилацетата.

a — патерсоновская проекция $P(x,z)$ для рубидиевой соли; b — патерсоновская проекция $P(x,z)$ для калиевой соли; c — проекция электронной плотности $\rho(x,z)$ для калиевой соли; d — расшифровка проекции электронной плотности, представленной на фиг. 10, a .
По Сликенсу [4].

ДИЦИАНДИАМИД

Анализ кристаллической структуры дициандиамида, выполненный Юзом [3], иллюстрирует еще один прием использования синтеза Патерсона в кристаллоструктурном анализе. Дициандиамид является димером обычного цианамида, и химиками было предложено четыре различные структурные формулы для его молекулы, а именно:

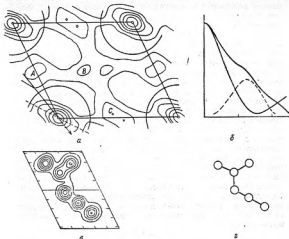


В этом случае задача структурного анализа сводится в основном к решению, какая из четырех предложенных формул молекулы правильная; после этого желательно установить ориентировку молекулы и ее положение в ячейке. При анализе были использованы некоторые простые зависимости, связывающие оптические свойства кристаллов с его структурой. Самой важной закономерностью является то, что направление наибольшего показателя преломления (направление максимальной поляризации) должно быть приблизительно параллельно длинной оси линейчатой молекулы.

Дигидрантимид кристаллизуется в моноклинной системе (пространственная группа $C2/c$) и в ячейке содержится восемь молекул. При проектировании на (010) в соответствующей плоской ячейке с симметрией $p2$ обе оси a и c сокращаются вдвое по сравнению с осями трехмерной ячейки. Таким образом, на примитивную ячейку в проекции приходится две молекулы или одна центросимметричная пара молекул. Ребра этой примитивной плоской ячейки $a' = 7,50 \text{ \AA}$, $c' = 6,56 \text{ \AA}$.

Патерсоновская проекция $P(x'z')$ приводится на фиг. 11, а и является хорошим примером патерсоновских проекций, обычно получаемых для органических кристаллов; на ней выступают достаточно нечеткие индивидуальные пики при весьма большом пике вокруг начала. Юз дает следующий интересный анализ этой патерсоновской проекции, который может быть полезным и в других подобных случаях. Ближайшее расстояние между двумя атомами из различных органических молекул составляет около $3,0 \text{ \AA}$. Оно отвечает водородной связи между двумя соседними молекулами по схеме: $>\text{N}-\text{H} \dots \text{N}=\text{e}$. Учитывая условия возможной упаковки в направлении оси b тех молекулярных моделей, схемы которых приведены выше, нетрудно прийти к заключению, что наименьшей компонентой указанных $3,0 \text{ \AA}$ в плоскости xu будет $2,0 \text{ \AA}$. Это обозначает, что все патерсоновские пики, создающиеся парами атомов из соседних молекул, должны сосредоточиться в областях вне круга с радиусом $2,0 \text{ \AA}$, проведенного вокруг начала на фиг. 11, а. Конечно, в эту область попадут и некоторые пики, создаваемые парами атомов внутри одной и той же молекулы. Во всяком случае, однако, любая деталь синтеза *внутри* круга не может отвечать паре атомов из соседних молекул, и обязательно отвечает пикам, создаваемым парами атомов внутри одной молекулы. К сожалению, единственное, что мы наблюдаем внутри круга, это

крупный пик, окружающий начало ячейки. На основании только что сказанного, мы должны сделать вывод, что этот большой пик заключает в себе не только обычный начальный пик, но также многие слившиеся патерсоновские пики, отвечающие векторам, концы которых



Фиг. 11. Структура диамидида.

a — патерсоновская функция $P(u^2, v^2)$; *b* — сечение через главный пик функции (фиг. 11, *a*) параллельно направлению вытянутости пика и перпендикулярно к нему; *c* — проекция электронной плотности $\rho(x, y, z)$; *d* — форма молекулы, вычисленная из спектра, представленного на фиг. 11, *a*.

По Юзу [5].

располагаются вблизи начала, но только эти пики заглатываются начальным пиком.

Юз отмечает, что этот главный пик имеет вытянутую форму. Его поперечные сечения, параллельные направлению вытянутости и перпендикулярные к нему, даются сплошными кривыми, соответственно верхней и нижней, на фиг. 11, *b*. Считая, что более тонкий профиль пика, вероятно, ближе воспроизведет профиль стандартного патерсоновского начального пика, мы можем вычесть его из другого пика, чтобы выявить то, что в этом пике не связано с начальным пиком. Результатом вычитания является обозначенный пунктиром пик, максимум которого отстоит от начала на 1,2 Å. Сравнивая величину этого пика с начальным (изображающим шесть рассеивающих атомов молекулы), приходим к заключению, что этот разностный пик

соответствует двум или трем парам атомов. Это, в свою очередь, говорит о наличии двух или трех химических связей, составляющих угол $\sim 24^\circ$ с длинной осью молекулы, как о том можно судить из погасаний, отвечающих максимальному показателю преломления. Расхождение между ориентацией длинной оси молекулы и направлением наибольшей поляризации исключает модели II и IV, поскольку для обеих характерно весьма симметрическое распределение рассеивающей материи в отношении длинных осей, которое делает эти длинные оси направлением наибольшей поляризации. Наоборот, для моделей I и III характерно распределение материи, несимметричное в отношении длинных осей обеих молекул, и в этом отношении они соответствуют экспериментально установленным свойствам. Сопоставление оптических свойств кристалла с данными патерсоновского синтеза таким самым общим методом уже позволяет производить отбор среди предложенных молекулярных моделей.

Оставшиеся неисключенными модели молекул не могут быть различены между собой с точки зрения распределения в них рассеивающей материи. В обеих моделях молекула ориентирована таким образом, что направление ее длинной оси является и направлением максимальной поляризации, а в то же время три параллельные связи параллельны направлению вытянутого центрального патерсоновского пика. Можно также ожидать, что молекулы будут в основном плоскими. Ориентацию соответственных плоскостей по отношению к плоскости xz можно установить из еще одной оптической характеристики. Поскольку обе молекулы в ячейке удлинненные и плоские, то, если бы они обе были параллельны плоскости xu , их показатели преломления (нормальный к плоскости молекулы) и β (параллельный ее ширине) были бы совершенно различными. Фактически же они почти одинаковы:

$$\alpha = 1,5212,$$

$$\beta = 1,5493,$$

$$\gamma = 1,8471.$$

Ожидаемая разница между α и β , соответствующими параллельности молекул плоскости xu и, следовательно, друг к другу, будет сведена к минимуму, если молекула и ее отражение (в плоскости cz) будут взаимно ориентированы под углом 90° друг к другу, т. е. под 45° к плоскости xz .

Итак, мы определили конфигурацию молекулы и ее примерную ориентацию в ячейке, и далее остается передвигать молекулу параллельно самой себе по всей ячейке, пока не будет найдено правильное ее положение. Это может быть осуществлено методом проб и ошибок, в частности, нужно добиться, чтобы патерсоновские пики B и C на фиг. 11, а создавались парами атомов из соседних молекул (пик A легко поставить в соответствие с парой атомов внутри одной и той же молекулы). Когда нужное положение было найдено, это позволило грубо установить координаты всех атомов, далее расчи-

тать знаки $F(h\ k\ 0)$, т. е. обеспечить возможность построения проекции электронной плотности $\rho(x\ z)$. Та часть этого синтеза, которая охватывает проекцию отдельной молекулы, изображена на фиг. 11, а. Этим анализ кристаллической структуры был закончен, и остается только отметить, что наблюдаемые интенсивности прекрасно сходились с рассчитанными по модели на фиг. 11, а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patterson A. L., *Zs. Krist.*, **90**(A), 517 (1935).
A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals.
2. Ketelaar J. A. A., de Vries T. A., *Rec. trav. chim.*, **58**, 1681 (1939).
The crystal structure of tetraphosphonitrile chloride, $P_4N_4Cl_6$.
3. Hughes E. W., *Journ. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1258 (1940).
The crystal structure of dicyandiamide.
4. Speakman J. C., *Journ. Chem. Soc.*, 3357 (1949).
The crystal structures of the acid salts of some monobasic acids. I. Potassium hydrogen bisphenylacetate.
5. Shoemaker D. P., Donohue J., Schomaker V. and Corey R. B., *Journ. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2328 (1950).
The crystal structure of L_3 -threonine.
6. Corey R. B., Donohue J. and Trueblood K. N., *Acta Cryst.*, **3**, 701 (1952). An x-ray investigation of air-dried lysozyme chloride crystals: The three-dimensional Patterson function.
7. Skinner J. M., Stewart G. M. B., Speakman J. C., *Journ. Chem. Soc.*, 180 (1954).
The crystal structure of the acid salts of some monobasic acids. Part III. Potassium hydrogen dibenzoate.
8. West J., *Zs. Krist.*, **74**(A), 306 (1930).
A quantitative x-ray analysis of the structure of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4).

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА

В гл. 2 были даны основы теории функции Патерсона. Соответствующее теоретическое рассмотрение было прервано в гл. 3, посвященной некоторым практическим примерам использования элементов теории. В настоящей главе мы снова углубимся в теорию функции Патерсона.

ГОМОМЕТРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Паулинг и Шепел [1] при исследовании структуры минерала биксбита до некоторой степени случайно обнаружили тот неприятный факт, что несколько различных кристаллических структур могут иметь один и тот же набор дифрагированных рентгеновских интенсивностей. Конкретно они нашли, что если атомы расположены в эквивалентных точках $24d$ пространственной группы $I2_1/a\bar{1}$, то интенсивности получаются одинаковые независимо от того, будет ли для базисного атома с координатами $x0\frac{1}{4}$ параметр x взят с плюсом $(+x)$ или с минусом $(-x)$, хотя соответствующие две структуры не одинаковые и не могут быть приведены к конгруэнтному совмещению.

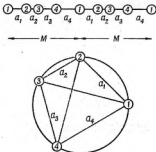
После того как Патерсон показал смысл рядов Фурье, коэффициентами которых служат $|F_{\text{AM}}|^2$, ему уже было нетрудно перевести сложившуюся ситуацию на геометрический язык [2]. Две структуры, которым соответствуют одинаковые наборы значений $|F_{\text{AM}}|^2$, дают одинаковые распределения Патерсона, а отсюда следует, что наборы межатомных векторов для обеих структур одинаковы, хотя сами по себе структуры различны. Патерсон назвал такие структуры *гомометрическими структурами*, т. е. структурами, характеризующимися одинаковыми межатомными расстояниями.

В дальнейшем Патерсон [3] дал алгебраический метод отыскания в некоторых простых одномерных совокупностях точек интересующих нас гомометрических пар и, более обща, целых *гомометрических наборов*. Хотя подробное изложение этого исследования Патерсона здесь не вызывается необходимостью, мы все же остановимся на некоторых из особо интересных его результатов.

В верхней части фиг. 12 показано одномерное периодическое расположение точек. Оно может быть компактно представлено точками на

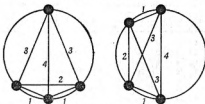
окружности, как то иллюстрируется нижней частью той же фигуры. Межатомные расстояния тогда представляются дугами, которые соединяют точки; впрочем, они также хорошо характеризуются хордами этих дуг. Набор всех хорд, соединяющих точки на окружности, будем называть *набором расстояний*.

При этом представлении случайное обнаружение гомометрической пары, показанной на фиг. 13, подсказывает, что такие пары могут быть найдены, если на окружности расположить равномерно n точек и далее, соединив r из них хордами, образовать набор расстояний. Набор расстояний, полученный при подобном рассечении круга, называется *циклотомическим набором*. В качестве примера на фиг. 14 показаны циклотомические наборы для $n = 8$ и $r = 4$. Третий и четвертый наборы в этой последовательности являются той парой, которая выделена на фиг. 13. Патерсон систематически проанализировал 2664 циклотомических набора, схематически распределенных по строкам



Фиг. 12. Пример периодической совокупности точек на прямой линии и представление соответственного набора расстояний на окружности.

По Патерсону [3].



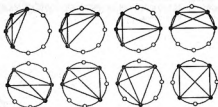
Фиг. 13. Простая гомометрическая пара.

Расстояния одни и те же, но расположение точек различное.

По Патерсону [3].

и столбцам в табл. 2, и обнаружил среди них 390 гомометрических пар. Один из примеров дает фиг. 15, где горизонтальные ряды представляют гомометрические триплеты, встретившиеся в циклотомических наборах с $n = 16$ и $r = 6$.

Патерсон разработал также схему обобщения полученных результатов. Так, например, гомометрическая пара фиг. 13 может быть обобщена введением переменного параметра a , как это показано на фиг. 16. Можно также показать, что одномерному семейству пар



Фиг. 14. Циклотомические наборы с $n=8$ и $r=4$.

Обратите внимание на то, что третий и четвертый наборы в первом ряду дополняют друг друга и являются как раз той парой, которая изображена на фиг. 13. Все остальные наборы сами по себе являются двойками.

По Патерсону [3].

соответствует аналогичное семейство в двух и трех измерениях. Пример двумерной гомометрической пары вместе с общим для них распределением Патерсона показан на фиг. 17.

Таблица 2

Сводная схема циклотомических наборов [3]

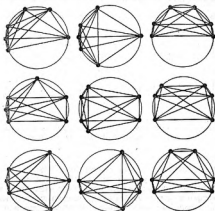
n	Число возможных размещений r								Число гомометрических пар				
	1	2	3	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8
8	1	4	5	8	5	4	1	1	1	—	—	—	—
9	1	4	7	10	10	7	4	1	0	—	—	—	—
10	1	5	8	16	16	16	8	5	0	3	—	—	—
11	1	5	10	20	26	26	20	10	0	0	—	—	—
12	1	6	12	29	38	50	38	29	1	3	15	—	—
13	1	6	14	35	57	76	76	57	1	0	1	—	—
14	1	7	16	47	79	126	133	126	0	6	6	48	—
15	1	7	19	56	111	185	232	232	0	5	23	9	—
16	1	8	21	72	147	280	375	440	2	10	31*	42**	183***

* 3 триалита считаем здесь, как пары. Если считать все пары из триалитов, то нужно добавить 6 пар.

** 4 триалита считаем здесь, как пары. Если считать все пары из триалитов, то нужно добавить 8 пар.

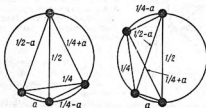
*** Сюда включены 3 квадрулита, причем пару дает каждый со своими неподвижно-осевыми. Если учитывать и четыре неподвижно-осевых пары каждого квадрулита, то нужно добавить 12 пар.

Гомометрическим структурам были также посвящены работы Менпера [4], Гарридо [5] и Хоземана и Бахчи [11]. Патерсон пришел к ряду новых достижений в теории гомометрических наборов, остающихся неопубликованными, но некоторые из его результатов также, как и неопубликованные результаты Германа, были использованы в работе Хоземана и Бахчи [11].



Ф и г. 15. Три гомометрических триплета из циклотомических наборов с $n=16$ и $r=6$.

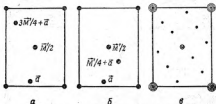
Три набора в каждом горизонтальном ряду образуют триплет. Обратите внимание на симметричные поднаборы в каждом триплете и в каждой паре смежного триплета.
По Патерсону [3].



Ф и г. 16. Гомометрическая пара (4 точки) с одним переменным параметром, полученная обобщением пары изображенной на фиг. 13.

По Патерсону [3].

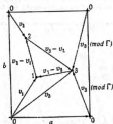
Рассматривая вопрос об однозначности определения кристаллической структуры, Гарридо [5] показал, что выгодно рассматривать структуры, которые являются просто изовекторными, т. е. такие структуры, которым соответствуют одинаковые наборы векторов независимо от того, каков вес точек на концах этих векторов. Если дана структура, содержащая n атомов, то возможные изовекторные структуры могут быть найдены, если представить n^2 межатомных векторов в виде



Фиг. 17. Двумерная гомометрическая пара (a и b), выведенная из пары, изображенной на фиг. 16, и общая векторная диаграмма (c) для данной гомометрической пары.

По Патерсоу [9].

упорядоченной схемы. В качестве примера попытаемся найти возможные изовекторные структуры для кристалла с четырьмя атомами на ячейку. Положение каждого атома может быть определено вектором v , проведенным из начала ячейки в точку расположения атома. Допустим, что начало выбрано в одном из атомов; тогда положения всех четырех атомов определяются векторами $0, v_1, v_2$ и v_3 . Разности этих векторов, взятые для каждой пары дважды (с противоположными знаками), являются векторами, определяющими положение точек на патерсоновской карте для данного кристалла. Представим их систематически в виде следующей матрицы:



Фиг. 18.

$$\begin{vmatrix} 0 & v_1 & v_2 & v_3 \\ -v_1 & 0 & v_2 - v_1 & v_3 - v_1 \\ -v_2 & -v_2 + v_1 & 0 & v_3 - v_2 \\ -v_3 & -v_3 + v_1 & -v_3 + v_2 & 0 \end{vmatrix}. \quad (4.1)$$

Эти векторы показаны на фиг. 18. Метод Гарридо для нахождения изовекторных пар заключается в том, что он переставляет в (4.1) пару векторов, а затем решает задачу, при каких условиях новая матрица

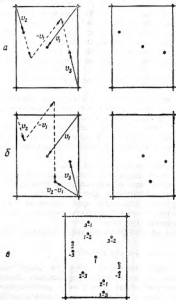
остается все же упорядоченной матрицей. Так, например, предположим, что в (4.1) были переставлены следующие пары:

$$v_2 \rightleftharpoons (v_2 - v_1), \quad (v_3 - v_2) \rightleftharpoons (-v_3 + v_2). \quad (4.2)$$

Матрица принимает вид

$$\left\| \begin{array}{cccc} 0 & v_1 & v_2 - v_1 & v_2 \\ -v_1 & 0 & v_2 & v_2 - v_1 \\ -v_2 + v_1 & -v_2 & 0 & -v_2 + v_2 \\ -v_3 & -v_3 + v_1 & v_3 - v_2 & 0 \end{array} \right\|. \quad (4.3)$$

Эта матрица дает нужный набор при условии, что каждый входящий в нее вектор равен сумме двух векторов: одного, стоящего в той же



Фиг. 19. Изовекторная пара (а и б) и общая векторная диаграмма (в) для данной изовекторной пары.

а — соответствует матрице (4.1), б — матрице (4.3). На левой диаграмме показано построение, а на правой — полученный набор точек.

Согласно Гаррису [2], но со значительными изменениями.

строке слева, и другого, стоящего в том же столбце сверху. А это требует, чтобы

$$\boxed{v_2} = v_2 - v_1 - v_1, \text{ т. е. } 2v_1 = 0$$

и

$$\boxed{-v_2 + v_2} = v_2 - v_2 + v_1, \text{ т. е. } 2v_2 = 2v_2 + v_1.$$

При этих специальных условиях одни и те же векторы могут быть упорядоченно расположены в двух самосогласованных матрицах. Одна из них имеет вид (4.1), другая — вид (4.3). Каждой из этих матриц соответствует своя отличная конфигурация: одна определяется векторами v_1 , v_2 и v_3 , другая — векторами v_1 , $v_2 - v_1$ и v_3 . Сказанное иллюстрируется фиг. 19, а и б. Структуры изовекторны, и общая для них патерсоновская карта изображена на фиг. 19, а.

Подобный анализ, но с дополнительными усложнениями, может быть осуществлен для патерсоновских карт, ники которых не одинаковы по весу. Гарридо различает три типа изовекторных наборов:

Тип I. Структуры с одинаковым числом атомов и одинаковыми числами взаимно накладываются векторов.

Тип II. Структуры с одинаковым числом атомов, но разными числами перекрывающихся векторов.

Тип III. Структуры с разным числом атомов и разными числами перекрывающихся векторов.

Две изовекторные структуры одновременно являются гомометрическими, если соответственные слагаемые в выражениях для P одни и те же. Это накладывает условия на значения f .

Хоземан и Бахчи [11] приводят некоторые интересные результаты, полученные Патерсоном и Германом. Это, в частности, классификация различных гомометрических структур, которую мы воспроизводим:

1. Псевдогомометрические структуры.

а. Гомометрические структуры, которые вырождаются в конгруэнтные или энантиоморфные структуры при помощи надлежащего аффинного преобразования.

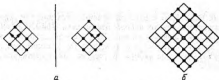
б. Структуры, которые оказываются гомометрическими только при условии, что их наборы будут бесконечно протяженные.

2. Гомоморфные структуры.

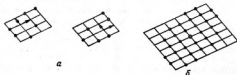
Остановимся на этой классификации несколько более подробно.

1. Псевдогомометрические структуры.

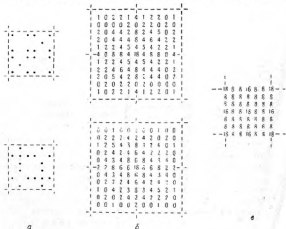
а. Две энантиоморфные структуры могут рассматриваться как гомометрические только формальным образом, хотя очевидно, что они имеют одно и то же распределение Патерсона. Если две такие конгруэнтные структуры подвергнуть одному и тому же аффинному преобразованию, то они не обязательно будут энантиоморфными, но некоторые специальные пары таких структур останутся гомометрическими. Пример этого показан на фиг. 20 и 21.



Ф и г. 20. Два энантиоморфных набора точек (а), не повторяющиеся трансляциями, и общая векторная диаграмма (б) для данного набора точек.



Ф и г. 21. Два набора точек (а), полученных однородными искажениями наборов изображенных на фиг. 20, а, и общая векторная диаграмма (б) для данного набора точек.



Ф и г. 22. Два centrosymmetricheskikh набора точек (а), не повторяющиеся трансляциями; векторные диаграммы (б) для данного набора точек и векторная диаграмма (в) для периодически повторяющегося данного набора точек.

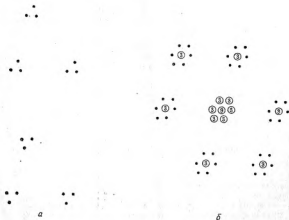
По Хельмгу и Бакли [11] с исправлениями.

6. Некоторые структуры являются гомометрическими лишь при условии, что их наборы бесконечны. Пример, разобранный Германом, приведен на фиг. 22. Интересно отметить, что один из этих 18-точечных наборов является дополнением другого. Циклотомические наборы Патерсона также относятся к этому классу.

2. Гомоморфные структуры.

Для этих последних характерно, что они остаются гомометрическими, какому бы аффинному преобразованию их ни подвергнуть. Пример показан на фиг. 23.

Хоземан и Бахчи [11] подошли к теории гомоморфных структур с точки зрения теории сверток (конволюций) [8, 10]. Для кристаллографов представляют интерес только такие гомометрические наборы, в которых костяк набора периодически повторяется и которые поэтому относятся к классу 16.



Фиг. 23. Два нецентросимметричных гомометрических набора (а) и общая векторная диаграмма (б) для данного набора.

Обратить внимание на то, что основной набор и ему экантасоморфный разложены в углах третьего набора.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПАТЕРСОНОВСКИХ КАРТ ПРИ НАЛИЧИИ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

Патерсон [12] обнаружил интересное свойство патерсоновских карт (диаграмм межатомных векторов) для центросимметричных кристаллов. При выводе обычной функции Патерсона используется интеграл

$$\overline{P(u)} = \int \varrho(x) \varrho(x + u) dx = \frac{1}{a} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi i u h} . \quad (4.5)$$

Эквивалентным интегралом является

$$P(u) = \int \varrho\left(x - \frac{1}{2}u\right) \varrho\left(x + \frac{1}{2}u\right) dx = \frac{1}{a} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi i u h} , \quad (4.6)$$

поскольку две бегущие точки в обоих подынтегральных выражениях соединяют один и тот же вектор u . Очень близким к этим интегралам будет выражение

$$\begin{aligned} P'(u) &= \int \varrho(x) \varrho(u - x) dx = \\ &= \int \varrho\left(-x + \frac{1}{2}u\right) \varrho\left(x + \frac{1}{2}u\right) dx = \frac{1}{a} \sum_h F_h^2 e^{-2\pi i u h} , \end{aligned} \quad (4.7)$$

но коэффициентами в (4.7) служат F_h^2 , а не $|F_h|^2$ и потому в общем случае для образования функции нужно знать их фазы. Однако для центросимметричного кристалла оба эти коэффициента действительны и равны между собой и потому интерпретация обычного синтеза Патерсона (4.5) не должна отличаться от интерпретации формулы (4.7) для центросимметричного кристалла.

Соотношение (4.7) можно интерпретировать следующим образом. Для фиксированного значения u интеграл, входящий в (4.7), собирает произведения электронных плотностей в $\frac{1}{2}u + x$ и $\frac{1}{2}u - x$ для всех значений x в пределах ячейки. Если конец вектора $\frac{1}{2}u$ совпадает с центром симметрии, то для всякого положения $\frac{1}{2}u + x$ должна быть эквивалентная плотность в $\frac{1}{2}u - x$, и потому функция (4.7) в точке, соответствующей u , должна иметь большое значение. Таким образом, (4.7) дает «меру центросимметричности» распределения плотности вокруг точки $\frac{1}{2}u$. Если u в точке u_2 наблюдается ник, то это означает существование некоторой степени центросимметричности в распределении плотности вокруг точки $\frac{1}{2}u_2$.

Это свойство может быть ценным при фиксации расположения центросимметричных групп, подобных, например, бензольным кольцам, когда они входят в состав более крупных молекул.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПАТЕРСОНА, ИСХОДЯ ИЗ ИЗВЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Поскольку для подсчета синтеза Патерсона необходим комплект значений $|F_{\text{ат}}|^2$, то такой синтез может быть сосчитан на основе экспериментально измеренных интенсивностей дифракций, что возможно получить для любой кристаллической структуры. Таким образом, возможный метод нахождения расположения атомов в неизвестной кристаллической структуре заключается в разыскании такого их расположения, которому соответствует патерсоновская карта, близкая к той, которая получается из математического синтеза, соответствующего набору экспериментальных дифракционных данных. Чтобы использовать этот метод, остановимся подробно на приемах построения патерсоновских карт (диаграмм межатомных векторов), которые соответствовали бы данному расположению атомов, или, другими словами, рассмотрим задачи преобразования — перехода от кристаллического пространства к патерсоновскому пространству. Этот переход обычно осуществляется графическими приемами, но он может быть выполнен и оптическими приемами в соответствии с одним из методов, описанных ниже.

Графический метод перехода от кристаллической структуры к диаграмме Патерсона. В синтезе Патерсона пики расположены на концах векторов, которые являются межатомными векторами в кристаллической структуре. От каждого из n атомов, приходящихся на ячейку кристаллической структуры, может быть проведен $n - 1$ вектор к другим атомам ячейки. Отсюда следует, что если этот атом кристаллической структуры совместить с началом диаграммы Патерсона, то положения остальных атомов зафиксируют положения $n - 1$ патерсоновских пиков. Чтобы найти положения всех патерсоновских пиков, нужно поочередно совместить каждый из n атомов кристаллической ячейки с началом диаграммы Патерсона и при каждом таком совмещении отмечать положения $n - 1$ новых патерсоновских пиков. Поскольку совмещений будет n , то будут найдены положения всех $n(n - 1)$ пиков. (Дальнейшее обоснование и доказательство корректности подобной процедуры можно найти в гл. 8 в разделе «Объединение точек в одинаковые многоугольники».)

Описанный прием очень удобен, особенно если патерсоновская проекция строится при помощи диаграммы, на которой показаны проекции атомов предположенной кристаллической структуры, или, иными словами, когда мы строим $P(x, y)$ по значениям $\rho(x, y)$. Быстрый механический метод нахождения пиков подобной патерсоновской проекции сводится к следующему. Сначала изготавливается диаграмма, на которой даются положения центров атомов структуры для области, составленной из четырех ячеек, которые окружают общую центральную точку. Обводится контуром также и та единичная элементарная ячейка, для которой эта точка служит центром. Диаграмма кристаллической структуры закрепляется на чертежном столе. Патерсоновские

пики отмечаются на другом листе, который можно перемещать и который должен быть прозрачным. На этом патерсоновском листе обводится только та элементарная ячейка, начало которой помечено как ее центр.

При наложении одного листа на другой параллельность линий, ограничивающих ячейки, должна сохраниться. Патерсоновский лист затем перемещается параллельно самому себе так, чтобы его центр по очереди совмещался с каждым атомом внутри обведенного контура на листе с кристаллической структурой. При каждом таком совмещении положения всех атомов учетверенной кристаллической проекции, которые попадают внутрь контура обведенной патерсоновской ячейки, отмечаются на патерсоновском листе. После того как начало патерсоновской ячейки будет подобным образом совмещено со всеми l атомами ячейки кристаллической структуры, построение заканчивается и на диаграмме Патерсона должны оказаться отмеченными $l(l-1)$ пиков.

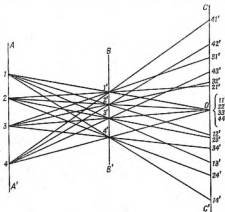
Перемещение одного листа относительно другого без изменения ориентировки может осуществляться с большой точностью, если имеется какое-нибудь приспособление (прибор Кульмана) для перемещения линейки по поверхности чертежной доски параллельно самой себе. В этом случае патерсоновский лист ориентируется относительно листа с кристаллической структурой, а затем прикрепляется к линейке при помощи клюющей ленты. Его можно тогда легко и быстро перемещать параллельно самому себе.

Если, кроме того, нужно показать размеры патерсоновских пиков, то это сделать нетрудно, исходя из размеров пиков для отдельных атомов кристаллической структуры, которые определяются из проекции электронной плотности (построенной не обязательно для исследуемого кристалла)¹. В гл. 2 было показано, что основание патерсоновского пика, соответствующего определенной паре атомов структуры, это круг, диаметр которого равен сумме диаметров оснований пиков соответствующих атомов (на диаграмме электронной плотности). Объем патерсоновского пика равен произведению объемов пиков, соответствующих каждому из двух атомов. Как было показано в гл. 2, высота пика пропорциональна этому объему и обратно пропорциональна площади основания.

Оптический прием перехода от кристаллической структуры к диаграмме Патерсона. Двумерная проекция Патерсона может быть также получена из двумерной проекции кристаллической структуры оптическими методами. На это впервые было указано Робертсоном [13], а затем ряд усовершенствованных приемов был предложен в последовательных статьях Хэггом [14], Брэггом [15] и Вандом [16].

¹ Основание и высота пика являются приблизительно постоянными характеристиками атома. Основание и высота патерсоновского пика — более или менее постоянные характеристики пары химических атомов. Одной из задач рентгеновской кристаллографии нужно считать составление соответствующих таблиц.

Принцип метода Робертсона показан на фиг. 24. AA' , BB' и CC' изображают плоскости, перпендикулярные к плоскости чертежа. Диаграмма кристаллической структуры располагается в плоскости AA' , причем положения атомов обозначены цифрами 1, 2, 3 и 4. Дублирующая диаграмма меньшего масштаба располагается параллельно в плоскости BB' . Масштаб выбирается таким, чтобы лучи 1,1', 2,2';

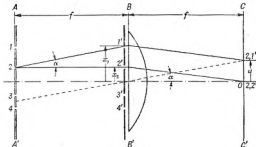


Ф и г. 24.
По Робертсону [13].

3,3' и 4,4' сходились все в одной точке O на плоскости CC' . Для определенности будем считать, что BB' лежит точно посередине между AA' и CC' . Тогда масштаб изображения структуры в плоскости BB' должен быть вдвое меньше масштаба в плоскости AA' . Теперь легко показать, что лучи, проведенные из положений атомов на AA' через положения всех атомов на BB' , определяют на CC' положения патерсоновских пиков, соответствующих расположению атомов на AA' : во-первых, луч, идущий от любого атома на AA' к идентичному атому на BB' , приходит по построению в точку O на CC' , являющуюся началом проекции Патерсона; во-вторых, луч, идущий от любого атома (например, 3) на AA' к какому-нибудь атому на BB' (например, 2'), приходит в точку на CC' (точку 3,2' в данном примере), расстояние которой от точки O пропорционально расстоянию между 3 и 2' на BB' , т. е. оно пропорционально межатомному расстоянию 3,2 в кристаллической структуре. Построение, показанное применительно

к одномерной структуре, остается в силе и для двух измерений в плоскостях AA' , BB' и CC' . Таким образом, точки на CC' создают векторное распределение точек на AA' (или BB').

Робертсон предложил сделать точки на AA' передвижными источниками света, соединенными с O тонкими эластичными нитями, а точки на BB' — небольшими шариками на этих нитях. Тогда тени, отброшенные этими шариками на плоскость CC' , воспроизведут патерсоновскую карту. Источники света можно подобрать так, чтобы они воспроизводили пики Патерсона правильных размеров и очертаний.



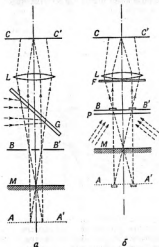
Ф и г. 25.

Большое достоинство этого метода шара и нити в том, что он легко допускает непрерывные изменения в предполагаемом расположении атомов. Если отказаться от этого преимущества, то лучшим механическим решением будет изображение структуры на AA' при помощи фотографического позитива, а структуры на BB' при помощи фотографического негатива соответственно меньшего масштаба.

Хэт [14] предложил в местах расположения атомов на AA' и BB' пробивать отверстия в картоне, и тогда система светлых пятен на CC' представит патерсоновские пики. Более того, поскольку интенсивность такого пика пропорциональна произведению пропускных способностей отверстий, суммарная интенсивность патерсоновского пика может быть воспроизведена точно, если размеры отверстий в AA' и BB' сделать пропорциональными числу электронов соответствующих атомов. Еще одним преимуществом будет то, что очертания пиков получаются круглыми, а это существенно для сравнения интенсивностей, если только расстояния между экранами велики по сравнению с размерами отверстий и расстояниями между ними.

Усовершенствование метода, предложенное Бронтом, иллюстрируется фиг. 25. В противоположность оригинальной схеме Робертсона карты атомов на AA' и BB' имеют один и тот же масштаб. Линза

с фокусным расстоянием f располагается непосредственно за плоскостью BB' , а расстояния между плоскостями $AB = BC = f$. Чтобы понять, почему такое устройство создает векторное распределение на плоскости CC' , рассмотрим сначала луч 2,2'. Он параллелен оптической оси линзы и потому фокусируется в начальной точке на CC' .



Фиг. 26.
По Вайсу [14].

Теперь рассмотрим общий случай, когда луч имеет направление, например, 2,1'. Он фокусируется в той точке на CC' , в которой заканчивается пунктирная линия, проведенная через центр линзы параллельно линии, идущей от 2 к 1'. Таким образом, расстояние u от начальной точки до точки, в которой фокусируется луч, идущий от 2 к 1', будет

$$u = f \operatorname{tg} \alpha. \quad (4.8)$$

Левая часть фиг. 25 показывает, что

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{x_1 - x_2}{f}, \quad (4.9)$$

и после подстановки в (4.8) мы получаем, что

$$u = x_1 - x_2. \quad (4.10)$$

Иными словами, расстояние от начальной точки на плоскости CC' до той точки, в которой фокусируется луч, идущий от атома 2 к атому 1, равно межатомному расстоянию от 1 до 2. Таким образом, на CC' создается векторное распределение, масштаб которого тот же, что и у распределений атомов на AA' и BB' .

В методе Ванда [16] устраняется необходимость иметь два идентичных распределения атомов и в AA' и в BB' за счет того, что одно из них делается зеркальным изображением другого. Схема Ванда показана на фиг. 26, где M изображает зеркало. Если непрозрачный экран, в котором пробиты отверстия, поместить в BB' (фиг. 26, а), то его зеркальное изображение возникает в AA' , а патерсоновское распределение — в CC' . На фиг. 26, б показано предложенное также Вандом сходное устройство, которое обеспечивает возможность непрерывной вариации предположенной структуры. В плоскости BB' располагаются диски, верхние поверхности которых черные, а нижние белые. Освещаемые снизу (косыми лучами) белые диски появляются также в AA' . Диаграмма Патерсона в CC' состоит из темных пиков на светлом фоне.

УЧЕТ ИЗВЕСТНЫХ АТОМНЫХ ПАР

Устранение начального пика. Уже было указано, что одной из характерных особенностей патерсоновской карты является наличие пика в ее начале. Это очень значительный пик, так как он создается в результате сложения l отдельных пиков, если на ячейку приходится l атомов. Этот пик не дает никакой информации, а порой затушевывает другие пики в непосредственной близости от начала. В подобных случаях может оказаться желательным устранить начальный пик. Это удается выполнить при помощи метода, который предложен самим Патерсоном [18] и который мы изложим подробно.

Если использовать относительные координаты, то одномерная функция Патерсона будет

$$P(u) = \frac{1}{a} \sum_h |F_h|^2 e^{-i2\pi hu}. \quad (4.11)$$

Доля этой функции, которая представляет начальный пик,

$${}^0P(u) = \frac{1}{a} \sum_i \sum_h f_{i,h} e^{-i2\pi hu}. \quad (4.12)$$

Таким образом, функцию Патерсона, в которой не будет начального пика, можно найти, если из (4.11) вычтем (4.12), а именно:

$$\begin{aligned} P'(u) &= P(u) - {}^0P(u) = \\ &= \frac{1}{a} \sum_h |F_h|^2 e^{-i2\pi hu} - \frac{1}{a} \sum_i \sum_h f_{i,h} e^{-i2\pi hu}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Полученное выражение легко упрощается, если выделять те два

коэффициента, которые в написанной разности соответствуют данному частному значению u , а именно:

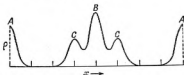
$$\frac{1}{a} \sum_h |F_h|^2$$

и

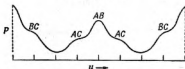
$$\frac{1}{a} \sum_r \sum_h f_{r,h}.$$

Объединяя их, приведем (4.13) к виду

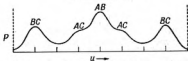
$$P(u) = \frac{1}{a} \sum_h \{ |F_h|^2 - \sum_r f_{r,h} \} e^{-2\pi i u r}. \quad (4.14)$$



Ф и г. 27. Функция одномерного распределения электронной плотности $q(x)$. По Патерсону [18].



Ф и г. 28. Функция Патерсона $P(u)$ для функции электронной плотности, представленной на фиг. 27. По Патерсону [18].



Ф и г. 29. Функция Патерсона $P(u)$ та же, что и на фиг. 28, но с устраненным начальным пиком. Обратит. внимание на различие пиков BC. По Патерсону [18].

Таким образом, в нужных нам рядах в качестве коэффициентов Фурье используются

$$\{ |F_h|^2 - \sum_r f_{r,h} \}$$

вместо $|F_h|^2$.

Пример устранения начального пика описанным способом иллюстрируют фиг. 27—29.

Очевидно, (4.14) легко обобщается на случай двух или трех измерений. В частности, начальный пик на двумерной патерсоновской карте может быть устранен, если вместо $|F_{h00}|^2$ использовать в качестве коэффициентов Фурье

$$\{|F_{h00}|^2 - \sum_r f_{r,00}^2\},$$

и точно так же начальный пик будет устранен из трехмерного распределения Патерсона, если мы используем в качестве коэффициентов Фурье

$$\{|F_{hkl}|^2 - \sum_r f_{r,kl}^2\}.$$

Нужно заметить, что только что описанный метод устранения начального пика требует, чтобы значения $|F|^2$ и f были взяты в одном масштабе. Практически это означает, что амплитуды $|F_{hkl}|$ рассеянных волн всего спектра должны быть известны по абсолютной величине, а не только в каком-либо относительном масштабе.

Устранение пиков, создаваемых парами атомов, положения которых известны. Если положения некоторых атомов в структуре известны (например, если они занимают четные положения), то патерсоновские пики, образованные парами таких атомов, могут быть устранены приемом, аналогичным тому, каким устраняется начальный пик [18]. Патерсоновский пик, созданный парой атомов с координатами x_r и x_s , определяется в разложении Фурье членом

$$\begin{aligned} {}^sP(u) &= \frac{1}{a} \sum_h (f_r f_s)_h e^{-i2\pi h(x-r-s)} + \\ &+ \frac{1}{a} \sum_h (f_r f_s)_h e^{-i2\pi h(x-r+s)} = \\ &= \frac{1}{a} \sum_h (f_r f_s)_h \{e^{-i2\pi h(x-r-s)} + e^{i2\pi h(x-r-s)}\} e^{-i2\pi hx} = \\ &= \frac{2}{a} \sum_h (f_r f_s)_h \cos 2\pi h(x_r - x_s) e^{-i2\pi hx}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Полная функция Патерсона дана выше, см. (4.11). Разность между (4.11) и (4.15) и есть функция Патерсона без симметричной относительно центра пары пиков, которая создается удаляемой парой атомов, а именно:

$$\begin{aligned} P(u) - {}^sP(u) &= \frac{1}{a} \sum_h |F_h|^2 e^{-i2\pi hx} - \frac{2}{a} \sum_h (f_r f_s)_h \cos 2\pi h(x_r - x_s) e^{-i2\pi hx} = \\ &= \frac{1}{a} \sum_h \{|F_h|^2 - 2(f_r f_s)_h \cos 2\pi h(x_r - x_s)\} e^{-i2\pi hx}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Всегда нужно помнить, что когда для подсчета синтеза Фурье используются в качестве коэффициентов те члены, которые в (4.16) стоят в скобках, то это ведет к построению патерсоновской карты без пиков, образованных именно данной паре атомов, *в то время как пики, образованные от сочетания любого из этих двух атомов со всеми остальными атомами структуры, не устраняются.*

Учет сведений о внутримолекулярных векторах. Маклэклан [19] предложил использовать в синтезе Патерсона заранее известные векторы между атомами внутри молекул, структуры которых были установлены в ранее выполненных анализах. Этот метод не был, однако, им развит с достаточными подробностями, которые позволили бы судить, насколько он отличается от изложенных вариантов метода Патерсона.

ОБОСТРЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ F

Интересный и полезный прием был предложен также самим Патерсоном [18] для повышения разрешающей способности синтеза Патерсона. Изложение этого вопроса, которое следует ниже, несколько отличается в отдельных деталях от оригинального изложения Патерсона.

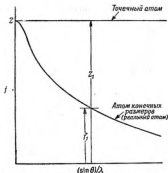
Патерсон показал, что экспериментальные значения F можно преобразовать к таким значениям, какими они были бы, если бы кристалл состоял из точечных атомов. Для удобства такие F мы будем называть «обостренными F » и будем приписывать слева сверху букву \sharp ; итак, обостренным F , соответствующим $F_{\text{мг}}$, будет ${}^{\sharp}F_{\text{мг}}$. При использовании в синтезе Фурье обычных значений $|F|^2$ они создают диаграмму Патерсона с размытыми пиками; если же используются обостренные $|F|^2$, то все электроны атома собираются в точку и нормальный пик становится острым. Это не только ведет к лучшему разрешению пиков, но увеличивает также высоту слабых пиков.

Обостренные F для упрощенного кристалла. Чтобы увидеть, каким образом можно F превратить в ${}^{\sharp}F$, сравним f -кривую «нормального» атома с f -кривой, ожидаемой для атома, все рассеивающее вещество которого сосредоточено в точке (фиг. 30). Быстрый спад f -кривой реального атома по мере увеличения значений $(\sin \theta)/\lambda$ вызывается тем, что его электроны распределены по всему объему атома [24]. Все электроны атома рассеивают в одной фазе по направлению прямого пучка, но по мере удаления от этого направления ослабление рассеяния в результате интерференции сказывается все более и более. Как следствие наблюдается быстрое снижение рассеивающей способности атома f по мере увеличения $(\sin \theta)/\lambda$ (фиг. 30). Но если все рассеивающее вещество атома будет сосредоточено в точке, то все электроны атома будут всегда рассеивать в одной фазе по любому направлению и никакого спада f -кривой не получится; другими

словами, рассеивающая способность атома будет постоянной. В результате f -кривая пройдет на постоянной высоте Z , равной числу электронов в атоме, как это показано на фиг. 30.

Предположим прежде всего, что кристалл состоит из одинаковых атомов, каждый из которых характеризуется Z_1 электронами. Структурный фактор для рассеянной волны $h \ k \ l$:

$$F_{hkl} = \sum_{r=1}^N f_r e^{2\pi i(x_r + ky_r + lz_r)} \quad (4.17)$$



Ф и г. 30. Зависимость рассеивающей способности f от $(\sin \theta)/\lambda$ для точечного атома и протяженного (реального) атома с одним и тем же числом электронов Z .

В рассматриваемом нами частном случае все атомы идентичны и поэтому можно вывести f за знак сумм:

$$F_{1,hkl} = f_1 \sum_{r=1}^N e^{2\pi i(x_r + ky_r + lz_r)} \quad (4.18)$$

Для соответствующей волны, рассеянной точечным атомом,

$$^2F_{1,hkl} = Z_1 \sum_{r=1}^N e^{2\pi i(x_r + ky_r + lz_r)} \quad (4.19)$$

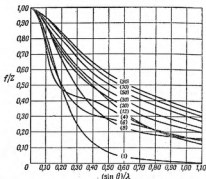
Если разделить (4.19) на (4.18), то получится, что

$$\frac{^2F_{1,hkl}}{F_{1,hkl}} = \frac{Z_1}{f_1} \quad (4.20)$$

поэтому F можно обратить в обостренные F при помощи следующей простой операции:

$${}^aF_{1,AM} = \left(\frac{Z_1}{f_{1,AM}} \right) F_{1,AM}. \quad (4.21)$$

Таким образом, если кристалл состоит из одинаковых атомов, то значения F для его различных отражений можно без труда превратить в такие значения, которые в результате дифракции создавались бы кристаллом с точечными атомами. Конечно, при этом предполагается, что при синтезе Фурье с обостренными F все атомы расположены так же, как и в реальном кристалле, но только собраны в точки.



Ф и г. 31. Зависимость отношения f/Z от $(\sin \theta)/\lambda$ для химических элементов, атомные номера Z которых указаны в скобках.

По Харкису и Касперу [20].

Поскольку для представления точки рядом Фурье требуется бесконечно большое число коэффициентов, а число экспериментально получаемых значений F в действительности весьма ограничено, то, очевидно, обычный синтез Фурье с использованием aF не покажет идеальных точечных атомов, но пики будут острее, чем при необостренных F , и они будут окружены неровностями фона, вызванными обрывом рядов Фурье.

Приближенные значения обостренных F для кристаллов, построенных из атомов нескольких сортов. Лишь небольшое число кристаллов образовано одинаковыми атомами и поэтому выведенное соотношение (4.21) в большинстве случаев не может быть использовано. Однако, как то следует из опытных данных, ход f -кривых для всех атомов

более или менее схож, различие в основном сводится к масштабу, причем масштабным множителем служит число электронов в атоме Z . Сказанное иллюстрируется фиг. 31, которая заимствована у Харкера и Каспера [20] и на которой f -кривые для разных атомов приведены к одному масштабу (разделены на Z). Отсюда следует, что для конкретного кристалла можно найти усредненную форму кривых рассеяния всех составляющих атомов, если только эту рассеивающую способность привести к единичному масштабу. Такая усредненная величина обозначается \bar{f} (и называется « f под шпалочкой») [20]. С этим допущением приближенное значение рассеивающей способности любого атома в кристалле получается умножением единичной рассеивающей способности \bar{f} на число электронов в атоме:

$$f = Z \bar{f}. \quad (4.22)$$

Если приближенное значение f подставить в выражение для структурного фактора (4.17), пригодное для любого кристалла, то это выражение значительно упрощается

$$\begin{aligned} P_{hkl} &= \sum_{r=1}^R Z_r \bar{f} e^{2\pi i(x_r + ky_r + lz_r)} = \\ &= \bar{f} \sum_{r=1}^R Z_r e^{2\pi i(x_r + ky_r + lz_r)}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

С другой стороны, если бы тот же кристалл был составлен из точечных атомов, то рассеивающая способность каждого атома была бы $Z_r f$, где f имело бы постоянное значение, равное единице. Структурный фактор для волны, рассеянной тем же кристаллом, но с точечными атомами, был бы, следовательно,

$$^s P_{hkl} = 1 \sum_{r=1}^R Z_r e^{2\pi i(x_r + ky_r + lz_r)}. \quad (4.24)$$

Разделив (4.24) на (4.23), мы устанавливаем простую связь между двумя значениями P :

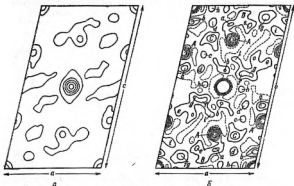
$$\frac{^s P_{hkl}}{P_{hkl}} = \frac{1}{\bar{f}_{hkl}}, \quad (4.25)$$

так что все P могут быть обращены в обостренные P при помощи соотношения

$$^s P_{hkl} = \frac{P_{hkl}}{\bar{f}_{hkl}}. \quad (4.26)$$

Здесь приходится напомнить о необходимости некоторой осторожности. Ряды, составленные из P_{hkl} , сходятся быстро, поскольку значения f быстро спадают при увеличении значений $(\sin \theta)/\lambda$. Фактически снижение значений f происходит еще быстрее за счет теплового движения атомов, эффект которого не включается в стандартные (табличные) f -кривые. Как следствие, за пределами возможностей, устанавливаемых аппаратурой, обычно остается неучтенным очень

небольшое число отражений значительной интенсивности, и ряды Фурье оказываются существенно сходящимися. В противоположность этому ряды, строящиеся по ${}^4F_{\text{АМ}}$, базируются на обостренных f , значения которых не снижаются при росте $(\sin \theta)/\lambda$. Такие ряды по сути дела вовсе не сходятся, если только число их членов не



Ф и г. 32. Структура $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

a — патерсоновская проекция $P(x,y)$; b — обостренная патерсоновская проекция ${}^4P(x,y)$. По Патерсону [18].

бесконечно велико. В результате этой несходимости на общем фоне появляются ложные детали. Они вызваны игнорированием коэффициентов Фурье, соответствующих более высоким индексам hkl .

Предыдущие рассуждения велись так, как если бы речь шла об использовании обостренных F для получения обостренного распределения электронной плотности, однако обычно обостренные F используются лишь для построения обостренных патерсоновских карт. Все предыдущие рассуждения остаются в силе и для синтеза Патерсона, в котором коэффициентами служат квадраты (модули) величин, даваемых соотношением (4.26). Обостренный синтез Патерсона, соответствующий обычному $P(x,y,z)$, можно обозначить через ${}^4P(x,y,z)$. На фиг. 32, a и b показаны $P(x,y)$ и ${}^4P(x,y)$ для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [18].

Синтезы, обостренные в отношении отдельных атомов. Из предыдущего рассмотрения достаточно очевидно, что приемы получения обостренного синтеза, как они первоначально были даны Патерсоном, являются только приближением, поскольку f -кривые для различных атомов на самом деле не идентичны. Расхождение увеличивается еще более, когда сравниваются анионы и катионы с приблизительно

одинаковыми Z , например ионы кислорода и кремния, для которых $Z = 10$. Кривая для уплотненного катиона по мере роста значений $(\sin \theta)/\lambda$ спадает медленно, в то время как для рыхлого аниона она спадает значительно быстрее. Заметим, что уже использование обычных f -кривых вызывает некоторое ухудшение обострения, поскольку благодаря тепловым колебаниям фактические кривые рассеяния атомов спадают быстрее, чем стандартные f -кривые, которые рассчитываются для атомов в состоянии покоя.

Более совершенное обострение может быть осуществлено двумя способами [21, 22].

1. Вместо компромиссного использования некоторого усредненного атома можно стремиться к обострению каждого атома в отдельности. Это значит, что если вместо среднего значения обостренного f в соотношении (4.26) использовать f для какого-нибудь одного из атомов, то получающийся синтез будет особенно обострен в отношении пиков именно выбранного сорта атомов. Это следует из того, что синтез Фурье аддитивен; в частности, синтез Фурье для всего кристалла является взаимным наложением синтезов Фурье для нескольких сортов атомов, составляющих кристалл, так что для различных атомов 1, 2, 3, ..., входящих в кристалл

$$\rho(x, y, z) = \rho_1(x, y, z) + \rho_2(x, y, z) + \rho_3(x, y, z) + \dots \quad (4.27)$$

Любой атом, учтенный в (4.27), например атом сорта 1, может быть идеально обострен в соответствии с соотношением (4.26). Так, идеально будет обострено $\rho_1(x, y, z)$, если при его подсчете будут использоваться значения F , обостренные по кривым для атомов сорта 1. Допустим, что при подсчете полной электронной плотности $\rho(x, y, z)$ используются F , обостренные по атомам сорта 1. Тогда $\rho_1(x, y, z)$ обострено идеально, в то время как обострение $\rho_2(x, y, z)$, $\rho_3(x, y, z)$, ... может оставаться весьма несовершенным.

2. При обращении F в *F с помощью соотношения (4.26) могут быть использованы истинные рассеивающие способности атомов при комнатной температуре. Для этого необходимо исправить значения f (в табличных величинах, для которых тепловое движение не учтено), умножив их на $\exp [-B(\sin \theta)/\lambda]$. Коэффициент B может быть найден, если известна вся совокупность значений $|F_{\text{hkl}}|^2$, с помощью статистического метода [25].

Соблюдение указанных мер предосторожности позволяет получить синтез Фурье, в котором в пределах разрешающей способности того числа членов, которое используется в качестве коэффициентов Фурье, хорошо обостряются пики, порождаемые атомами любого выбранного сорта.

ЛИТЕРАТУРА

Гомометрические структуры

1. Pauling L., Sharpe M. D., *Zs. Krist.*, **75**(A), 128 (1930).
The crystal structure of bixbyite and the C-modification of the sesquioxides.
2. Patterson A. L., *Nature*, **143**, 939 (1939).
Homometric structures.

3. Patterson A. L., Phys. Rev., **65**, 195 (1944).
Ambiguities in the x-ray analysis of crystal structures.
4. Menzer G., Zs. Naturforsch., **4a**, 11 (1949).
Über die Mehrdeutigkeit der Kristallstrukturbestimmung.
5. Garrido J., Bull. soc. franç. minéral. et crist., **84**, 397 (1951).
Le problème de l'unicité dans la détermination des structures cristallines.
6. Brá L., Cubero M., Anales real soc. españ. fis. y quim., Madrid, **48**, 35 (1952).
Redes de difracción homométricas.
7. Brá L., Cubero M., Garrido J., Proc. Phys. Soc., **65(B)**, 255 (1952).
Homometric diffraction gratings.
8. Hosemann R., Bagchi S. N., Acta Cryst., **5**, 749 (1952).
Existenzbeweis für eine eindeutige Röntgenstrukturanalyse durch Entfaltung.
I. Entfaltung zentrosymmetrischer endlicher Massenverteilungen.
9. Hosemann R., Bagchi S. N., Acta Cryst., **6**, 318 (1953).
Zur eindeutigen Kristallstrukturanalyse. II. Die Separation der Q_r -Funktion.
10. Hosemann R., Bagchi S. N., Acta Cryst., **6**, 404 (1953).
Die Berechnung der Q_r -Funktion aus dem experimentell gewonnenen Intensitätsverlauf eines begrenzten Kristalles.
11. Hosemann R., Bagchi S. N., Acta Cryst., **7**, 237 (1954).
On homometric structures.

Центросимметричная интерпретация паттерновской карты

12. Patterson A. L., Acta Cryst., **2**, 339 (1949).
An alternative interpretation of vector maps.

Синтетические физические методы получения паттерновской карты

13. Robertson M. J., Nature, **152**, 411 (1943).
Interpretation of Patterson diagrams.
14. Hägg G., Nature, **153**, 81 (1944).
Interpretation of Patterson diagrams.
15. Bragg L., Nature, **154**, 69 (1944).
Lightning calculations with light.
16. Vand V., Nature, **154**, 545 (1944).
Interpretation of Patterson diagrams.
17. Booth A. D., Wrinch D., Journ. Chem. Phys., **14**, 503 (1946).
Synthetic Patterson maps.

Учет известных атомных пар

18. Patterson A. L., Zs. Krist., **90(A)**, 517 (1953).
A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals.
19. Dan McLaughlin, Jr., Phys. Rev., **73**, 539 (1948).
A method for incorporating into the Fourier equations for x-ray studies previously established structural information.

Обобщенные F

20. Harker D., Kasper J. S., Acta Cryst., **1**, 79 (1948).
Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data.
21. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci. US, **36**, 324 (1950).
The crystallographic symmetries determinable by x-ray diffraction.
22. Buerger M. J., Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis, ed. by R. Pepinsky, Pennsylvania, 1952, p. 43, 54.
The application of image theory to crystal structure analysis.
23. Hughes E., W. Acta Cryst., **6**, 372 (1953).
A generalization of the Patterson function.
24. Buerger M. J., X-ray crystallography, New York, 1942, p. 51.
(См. перевод: М. Бюргер, Рентгеновская спектроскопия, МЛ, 1948.)
25. Wilson A. J. C., Nature, **150**, 152 (1942).
Determination of absolute from relative x-ray intensity data.

ПАТЕРСОНОВСКИЕ ФУНКЦИИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В предыдущих главах была разобрана природа патерсоновской функции и те ее особенности, которыми пользуются в анализах самого общего типа. Нам остается рассмотреть некоторые типы патерсоновских функций, которые в разное время были предложены для специальных задач. Наиболее важные из них и будут рассмотрены в этой главе более подробно.

РАЗНОСТНЫЙ СИНТЕЗ ПАТЕРСОНА [1]

Если в нашем распоряжении имеется два изоморфных кристалла, то при совместном рассмотрении их патерсоновских синтезов мы получим о них гораздо больше сведений, чем от раздельного рассмотрения синтезов по каждому кристаллу. Положение при этом до некоторой степени аналогично возможности определения фаз некоторого числа F при использовании данных по интенсивностям для пары изоморфных кристаллов.

Результат вычитания двух патерсоновских синтезов для пары изоморфных кристаллов. Исходим из двух кристаллов, структуры которых идентичны, но некоторые одинаковые позиции в ячейках заняты в разных кристаллах различными атомами. Для определенности пусть химические формулы наших кристаллов со сходными структурами будут $MABCD$ и $NABCD$ и пусть в каждой ячейке содержится по одной формульной единице указанного состава. На идеальной патерсоновской диаграмме должны появиться пики, определяющиеся всеми парами атомов, которые можно выписать, исходя из указанных формул, а именно:

для $MABCD$

$$\begin{aligned} & MM \quad AA \quad BB \quad CC \quad DD, \\ & MA \quad MB \quad MC \quad MD, \quad AB \quad AC \quad AD, \quad BC \quad BD, \quad CD, \\ & \text{плюс центросимметрические аналоги;} \end{aligned} \quad (5.1)$$

для $NABCD$

$$\begin{aligned} & NN \quad AA \quad BB \quad CC \quad DD, \\ & NA \quad NB \quad NC \quad ND, \quad AB \quad AC \quad AD, \quad BC \quad BD, \quad CD, \\ & \text{плюс центросимметрические аналоги.} \end{aligned} \quad (5.2)$$

При вычитании второго патерсоновского синтеза из первого патерсоновские пики, порожденные общими парами атомов в двух указанных перечнях, исчезают и сохраняются лишь

$$\begin{aligned} & MM - NN, \\ & MA - NA, \quad MB - NB, \quad MC - NC, \quad MD - ND, \\ & \text{плюс их центросимметрические аналоги.} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Подобный результат вычитания двух патерсоновских синтезов для какой-либо пары изоморфных кристаллов получил название *разностного синтеза Патерсона*.

Смысл разности $MA - NA$, очевидно, в том, что «электронное содержание» пика на разностном синтезе равно разности электронных содержаний в пиках MA и NA . Очевидно, эту разность можно представить в виде $(M - N)A$, и тогда совокупность патерсоновских разностных пиков (5.3) запишется так:

$$\begin{aligned} & MM - NN, \\ & (M - N)A, \quad (M - N)B, \quad (M - N)C, \quad (M - N)D, \\ & \text{плюс их центросимметрические аналоги.} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Легко видеть, что если нормальный патерсоновский синтез для кристалла из n атомов имеет $n^2 - n$ пиков, помимо собирающихся в начале, то разностный патерсоновский синтез содержит только n пиков (не включая начальный) плюс их центросимметрические аналоги, т. е. всего $2n$ пиков. Этот результат заслуживает внимания сам по себе.

Некоторые свойства разностного патерсоновского синтеза. Число пиков и их расположение в разностном синтезе Патерсона до некоторой степени является идеализацией числа пиков и их размещения в патерсоновском синтезе для структуры с тяжелым атомом — случай, который мы разбирали в гл. 3. Размещение пиков в патерсоновском синтезе кристалла с тяжелым атомом дает карту расположения легких атомов в отношении тяжелого атома, который при этом оказывается в начале ячейки. Анализ набора пиков (5.4) показывает, что эти же особенности характерны и для разностного патерсоновского синтеза: для каждого атома в формуле $MABCD$ мы находим вектор, ведущий от M к этому атому, в частности такими векторами будут $(MM - NN)$, $(M - N)A$, $(M - N)B$, $(M - N)C$ и $(M - N)D$. Кроме того, вес каждого пика (за исключением начального) точно равен весу того пика, которым данный атом изобразится на диаграмме (карте) электронной плотности с умножением всех высот на единый масштабный множитель $(M - N)$. Пики, однако, вес будут несколько расширены за счет объемного эффекта, создаваемого разностью $(M - N)$, в соответствии с тем, что было сказано в гл. 2. Таким образом, разностный патерсоновский синтез по существу является картой кристаллической структуры, но в этой карте изоморфно замещающийся атом сдвигается в начало ячейки. Если в кристалле нет центра симмет-

рин, то на эту картину накладывается еще центросимметрический двойник той же структуры. Легко видеть, что это описание повторяет описание патерсоновского синтеза с тяжелым атомом, который в данном случае заменен на M , но в случае с тяжелым атомом всегда нужно ожидать нарушения совершенно четкой картины за счет наложения патерсоновских пиков, независимо создаваемых различными парами легких атомов. В разностном патерсоновском синтезе аналогичных пиков, порождаемых не участвующими на основной диаграмме атомами, не наблюдается, и картина должна получаться без всяких искажающих моментов.

Разностный патерсоновский синтез весьма полезен в тех случаях, когда в кристаллах имеется лишь одна центросимметрическая группа — единица. В таких случаях он дает карту (диаграмму) кристаллической структуры с ограничениями, вызываемыми размытием пиков. Если симметрия кристалла более высокая, то эта закономерность остается в силе, если только изоморфно замещаемый атом находится в начале. Но если при наличии добавочной симметрии изоморфно замещаемый атом не находится в начале, то разностный патерсоновский синтез все же помещает его туда и это приводит к нежелательной неоднозначности в расшифровке картины. Так, например, пусть два набора атомов $MABCD$ и $M'A'B'C'D'$ размещаются в общих положениях пространственной группы и связаны друг с другом плоскостью скольжения. Тогда на разностном патерсоновском синтезе оба атома M и M' окажутся совместно в начале и будут окружены усложнившимся набором $AA'BB'CC'DD'$. Так как в этом усложненном комплексе атомы со штрихами и без них неразличимы, то мы не сможем и соответственно распределить их, одни с правой стороны плоскости скольжения и другие с ее левой стороны. Это усложнение (которое имеет место и в патерсоновском синтезе структур с тяжелыми атомами) делает неоднозначной расшифровку разностных патерсоновских синтезов от кристаллов с более высокой симметрией, когда изоморфно замещаемый атом (или тяжелый атом в соответствующем патерсоновском синтезе) находится не в начале.

Практические приемы расчета разностных патерсоновских синтезов. Числовой разностный синтез может быть получен простым вычитанием значений патерсоновской функции для двух изоморфных кристаллов в точках, для которых относительные координаты одинаковы в обеих ячейках. Но это требует вычисления двух синтезов Фурье. К тому же результату мы придем из одного единственного синтеза Фурье, если используем для него надлежащие коэффициенты. В самом деле, согласно определению разностный синтез это карта разностей значений патерсоновской функции для двух изоморфных кристаллов со взаимозамещающимися атомами M и N . Эту разность двух функций можно представить в виде

$$\begin{aligned} M,N\Delta(x,y,z) &= MP(x,y,z) - NP(x,y,z) = \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |MP_{hkl}|^2 e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |NF_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} = \\
&= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{ |MF|^2 - |NF|^2 \}_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}. \quad (5.5)
\end{aligned}$$

Формула (5.5) показывает, что разностный патерсоновский синтез может быть вычислен непосредственно как фурье-синтез, в котором коэффициентами взяты разности величин $|F|^2$ для каждого hkl в двух изоморфных кристаллах. Необходимо отметить, что эти разности могут быть как положительными, так и отрицательными, и эта особенность закрепляет за каждым коэффициентом Фурье некоторую определенную фазу (знак), т. е. налицо аналогия с давно уже известным приемом определения фазы F для синтеза электронной плотности при наличии пары изоморфных кристаллов.

Нужно помнить, что при расчете разностного патерсоновского синтеза тем или иным путем необходимо иметь наборы $|F|^2$ для обоих кристаллов, приведенные к единой шкале. Если возможно пренебречь тем, что эти кристаллы неодинаковы в отношении абсорбции и эффекта экстинкции, то экспериментальные $|F|^2$ должны получиться в одной и той же шкале при условии равенства отражающих объемов в обоих анализируемых образцах. В противном случае масштабы будут пропорциональны объемам двух кристаллов. Конечно, в любом случае $|F|^2$ будут выражены в единой шкале, если соответственные интенсивности превратить в абсолютные. Это же, как известно, легко осуществимо с помощью метода Вильсона [20]¹.

Разностный патерсоновский синтез в условиях более одного изоморфного замещения. Возможны разностные патерсоновские синтезы для пары изоморфных кристаллов, в которых осуществляется большее одного замещения атомов на им изоморфные. Если число таких замещающихся атомов s , то мы получаем на разностном синтезе большее число пиков, как это показывает табл. 3.

Таблица 3

	1 замещение на атомы из n атомов	2 замещения на атомы из n атомов	s замещений на атомы из n атомов
Общее число пиков на ячейку с включением той из частей, которая остается неразрешенной в области непосредственно вокруг начала	$2n - 1$	$s(2n - s)$	n^2
Число пиков, не входящих в начальный пик	$2(n - 1)$	$s(2n - s - 1)$	$n(n - 1)$
Число центросимметрических пар для всех пиков, не входящих в начальный пик	$n - 1$	$\frac{s}{2} (2n - s - 1)$	$\frac{n}{2} (n - 1)$

¹ У нас в СССР большим распространением пользуется метод абсолютизации по Вайнштейну [Б. К. Вайнштейн, Нормировка рядов Фурье электронной

Пример использования разностного патерсоновского синтеза. С исключительной пользой этот род синтеза проявил себя при расшифровке структуры турмалина [2]. Это — сложный силикат, формула которого, опуская многочисленные мелкие изоморфные замещения, может быть написана в виде $\text{NaM}_2\text{B}_2\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{H}_4$. В распоряжении авторов анализа были два образца, в одном из которых основную массу атомов M составлял Mg, а в другом Fe. Анализ был еще более усложнен, и большую роль в нем сыграли харкеровские разрезы и теория импликаций, так что мы пернемся к нему в гл. 7.

Коалиционная функция Роджерса. В предыдущем разделе указывалось, что если изоморфно замещающийся атом находится не в однократном положении, а в g -кратном, то разностный синтез собирает все эти g атомов в начало ячейки, и от этого же начала исходят векторы всей остальной структуры, так что у нас получается g -кратное наложение одной и той же структуры, но с разными поворотами. Роджерс [4] попытался обойти это затруднение с помощью нового типа патерсоновской функции. Если координаты изоморфно замещающихся атомов каким-либо образом установлены (например, методами, разбираемыми в гл. 6, и в случае тяжелых атомов), то их вкладом в структурный фактор будут $(M/\Delta F)_{\text{tot}}$ и $(N/\Delta F)_{\text{tot}}$, и, согласно Роджерсу, следующая модификация патерсоновской функции непосредственно даст нам структуру при условии, что эта структура имеет центр симметрии:

$$Q(u \ v \ w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left[\frac{|MF|^2 - |NF|^2}{M/\Delta F - N/\Delta F} \right]_{\text{tot}} e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}. \quad (5.6)$$

Здесь ΔF_{tot} будет комплексно сопряженным для ΔF_{tot} . Эта функция была недавно использована Ловстра и Макгилаври [19]. По-видимому, более выгоден метод, изложенный на стр. 303 и 304.

Вопросы упорядочения и разупорядочения. Фрюэ [7] указал весьма интересную возможность применения разностного патерсоновского синтеза к изучению процессов упорядочения в тех кристаллах, для которых известны закономерные переходы от состояния упорядоченности к разупорядоченное состояние. Фрюэ подчеркивает различие между регулярным (нормальным) разностным патерсоновским синтезом

$$M, N \Delta(x \ y \ z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|MF|^2 - |NF|^2)_{\text{tot}} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (5.7)$$

и патерсоновским синтезом разности электронной плотности для

плотности, ДАН СССР, 93, № 5, стр. 821 (1953); Количественные соотношения в рядах Фурье электронной плотности, ЖЭТФ, 27, № 1, стр. 44 (1954).

Обычно у нас производят абсолютизацию обоими указанными методами (по Вальсону и по Вайнштейну), и сходство результатов принимается за указание правильности осуществленной абсолютизации. — *Прим. ред.*

кристаллов $MABCD$ и $NABCD$. Соответствующая функция для последнего имеет вид

$$\rho_P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{ |M_F - N_F|^2 \}_{\text{hkl}} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}. \quad (5.8)$$

Эти две функции становятся равными только при соблюдении условий

$$a) \quad M_F = N_F$$

или (5.9)

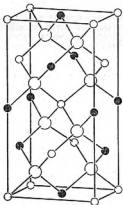
$$b) \quad M_F = 0.$$

Но эти условия действительно будут иметь место для разности значений F в кристалле, который может претерпеть переход от упорядоченности к разупорядоченности и в котором о степени упорядоченности будут говорить сверхструктурные линии. Условие «а» накладывается на взаимные связи между основными рефлексамии обеих структур, тогда как условие «б» имеет силу лишь для сверхструктурных рефлексов в неупорядоченной структуре. Таким образом разностный патерсоновский синтез для двух фаз оказывается тождественным разности соответственных синтезов электронной плотности. В данном случае в разностном патерсоновском синтезе мы найдем исключительно лишь пики, которые отвечают концам векторов, соединяющих те атомы, которые участвуют в процессах упорядочения.

Построить подобную патерсоновскую функцию особенно просто, поскольку в согласии с (5.9) все разности типа «а» становятся нулями, а все разности типа «б» представлены сверхструктурными рефлексамии. В результате патерсоновская функция для упорядоченных атомов представляется в виде

$$\rho_{\text{разр}} P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{\text{сверхстр.}}|^2_{\text{hkl}} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}. \quad (5.10)$$

В качестве примера Фрюэ приводит данные по халькопириту, для которого упорядоченное состояние представляется формулой CuFeS_2 и неупорядоченное — формулой $\{\text{Cu}, \text{Fe}\}_2\text{S}_2$. Структура упорядоченной фазы изображена на фиг. 33 [21]. Атомы серы не участвуют в явлениях разупорядочения, которое таким образом сводится только к взаимному замещению на чужих позициях атомов Cu и Fe . Патерсоновское сечение $\rho_{\text{разр}} P(x, y, 0)$ приводится на фиг. 34. На этом синтезе мы видим как положительные пики, так и отрицательные. Это связано с тем, что в этом синтезе векторами являются векторы в «разностной структуре» $\text{CuFeS}_2 - \{\text{Cu}, \text{Fe}\}_2\text{S}_2$, и эти векторы соответствуют разностям $\text{CuFe} - \text{Cu}, \text{Fe}$. Здесь черта означает среднее между атомными номерами Cu -атома и Fe -атома. Разность в электронной плотности будет положительной для атомов Fe и отрицательной для атомов Cu .



Ф и г. 33. Кристаллическая структура халькопирита Cu_2S .

Большие кружки изображают атомы S, упаковывающиеся в плотнейшую кубическую упаковку. Маленькие кружки — катионы металлов — Cu, черные — Fe.



a



b

Ф и г. 34. Разностный патерсоновский синтез структур упорядоченного и разупорядоченного халькопирита.

a — патерсоновское сечение $\Delta\rho(x,y,0)$; *b* — патерсоновская проекция $\Delta\rho(x,y)$.
По Фрому [7].

Значительная часть соображений, разъясняющих роль разностного патерсоновского синтеза, будет повторена нами в гл. 14, когда мы займемся субструктурными вопросами, хотя подход к ним будет с совершенно отличных позиций.

СФЕРИЧЕСКИЕ ВЫРЕЗКИ ИЗ ТРЕХМЕРНОГО ПАТЕРСОНОВСКОГО СИНТЕЗА

Если в изучаемую кристаллическую структуру входит достаточно симметричная группа, например SiO_4 , то векторы, соединяющие центральный Si с четырьмя O в патерсоновском синтезе, должны располагаться на сфере, описанной из начала радиусом, равным достаточно хорошо известному расстоянию Si—O. Если вырезать эту сферу из трехмерного патерсоновского синтеза, то из нее мы сможем определить ориентацию четырех векторов Si—O, и следовательно, и ориентацию всей группы SiO_4 . Расчетный метод для такой вырезки был предложен Маккем [5], и, по-видимому, можно составить программу, которая позволит осуществлять соответственный синтез с помощью счетной машины.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ НА ПЛОСКОСТЬ СЛОЕВ ВЕКТОРНОЙ ПЛОТНОСТИ (ПОЯСНЫЕ ПРОЕКЦИИ)

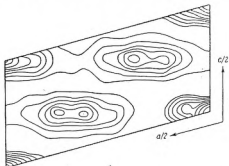
Буте [22] вывел формулы для фурье-синтеза, дающего проекции на плоскость слоя, вырезанного некоторыми ограничивающими (параллельными) плоскостями из трехмерного синтеза электронной плотности, но теми же формулами можно, очевидно, воспользоваться для проектирования на плоскость и слоя векторной плотности из трехмерного патерсоновского синтеза [6]. Так, если слой векторной плотности ограничен плоскостями $z = z_1$ и $z = z_2$, то соответственная проекция на плоскость, нормальную к z , будет

$$\begin{aligned} P_z^h &= \frac{1}{V} \int_{z_1}^{z_2} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz) dz = \\ &= \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \frac{1}{2\pi i} |F_{hkl}|^2 \{\sin 2\pi(hx + ky + lz_2) - \sin 2\pi(hx + ky + lz_1)\}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

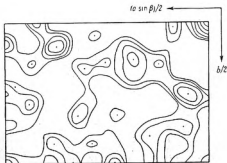
Этот метод особенно полезен, когда векторная плотность сосредоточена около некоторой плоской области¹. Хорошие примеры использования поясных проекций можно найти в работе Смытса [6] по тиллиту $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$. На фиг. 35 приведены патерсоновские проекции

¹ Весьма подробно этот метод разработан И. М. Руминовой. [Кристаллография, 5, № 2, 180—193 (1960).] — *Прим. ред.*

$P(x, y)$ и $P(x, z)$ для тиллента, и достаточно отчетливо видно, что векторная плотность в $P(x, y)$ сосредоточена в двух уровнях проекции $P(x, z)$. Два слоя, границы которых указаны в верхней части фиг. 36, весьма четко выделяют две области векторной плотности. (Чтобы использовать



а

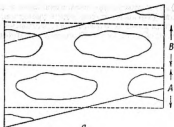


б

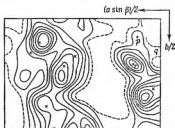
Фиг. 35. Структура тиллента.

а — патерсоновская проекция $P(x, y)$; б — патерсоновская проекция $P(x, z)$.

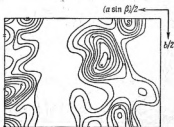
По Дж. Синггу [6].



a



b



c

Фиг. 36. Структура тиклента.

— выделение в интерференционной картинке $P(x)$ двух слоев (полюсов) A и B с соответствующей к ним векторной плотностью; б — поперечная проекция слоя A; а — поперечная проекция слоя B.

По Дж. Смиту [6].

слон, четко выделяющиеся на фиг. 36, удобно осуществить преобразование координат по формуле $x' = x + \frac{1}{2}z$.) Проекции двух слоев воспроизведены на нижней части фиг. 36.

ОБОБЩЕННЫЕ ПАТЕРСОНОВСКИЕ ПРОЕКЦИИ

Клюз и Кокрен [23] показали смысл и значение тех синтезов Фурье, которые получаются, если в них брать коэффициентами F_{hkl} с некоторого n -го уровня обратной решетки. Такие синтезы получили название *обобщенных проекций Фурье*¹. Аналогичные проекции существуют также для векторных плотностей², и впервые они были использованы Дайером [3]. Форма соответствующей функции (векторной плотности) для рефлексов hKl (K -го уровня обратной решетки) некоторого моноклинного кристалла

$$P_K(xz) = \frac{1}{A} \sum_h \sum_l |F_{hKl}|^2 \cos 2\pi (hx + lz). \quad (5.12)$$

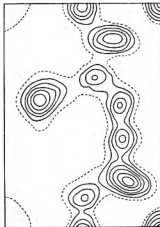
На фиг. 37 воспроизводятся нами два синтеза Дайера, один для $K = 0$, т. е. это будет обычная патерсоновская проекция $P(xz)$, и другой для $K = 1$, который нами обозначен $P_1(xz)$. Заштрихованные области отрицательны. Основная особенность обобщенных (условных) проекций в том, что если высоту некоторого пика на $P(xz)$ мы условно сделаем единицей, то соответствующий пик на $P_1(xz)$ будет иметь высоту (берем случай моноклинной симметрии с осью y , нормальной к плоскости xz) $\cos 2\pi Ky$, где y , представляет собой координату (в долях оси b) максимума векторной плотности в трехмерном синтезе. Таким образом, соотношение высот на $P(xz)$ и $P_1(xz)$ даст нам (приблизительное) значение третьей координаты пика y .

В случаях более низкой симметрии в синтезах, подобных (5.12), приходится различать косинусовую и синусовую составляющие (мы просто строим два соответствующих синтеза³), и тогда высота пика векторной плотности в трехмерном синтезе определяется более сложным образом [15]: $2\pi Ky = \text{tg}^{-1}(S_K/C_K)$.

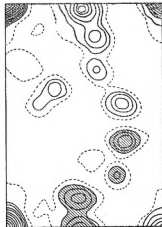
¹ В советской литературе они обычно именуются условными проекциями и связываются с именем Б. К. Вайнштейна, открывшего их одновременно с английскими авторами. Иногда их называют также вращенными проекциями, но М. Бюргер предпочитает так называть проекции, фигурирующие в следующем разделе этой главы. — *Прим. ред.*

² Много полезного в отношении этих проекций читатель найдет в работе И. М. Руминовой. [Кристаллография 3, №6, 664 (1958)]. — *Прим. ред.*

³ За подробностями отсылаем к только что цитированной работе И. М. Руминовой и к ряду расшифровок, сделанных в Институте кристаллографии АН СССР и опубликованных в различных выпусках журнала «Кристаллография» за 1960—1961 г. — *Прим. ред.*



a



$\frac{1}{2}c \uparrow$

$\frac{1}{2}a \rightarrow$

1 0 1 Å

b

Фиг. 37. Структура Na-дцетилэтиленгидрида.
a — паттерновская проекция $P(xz)$; *b* — усредненная паттерновская проекция $P_1(xz)$.
 По Дайеру [3].

ВЗВЕШЕННЫЕ ПАТЕРСОНОВСКИЕ ПРОЕКЦИИ

Кертис и Пастернак [10] использовали еще один вид патерсоновской проекции, близкий к только что рассмотренной и также близкий по идее к модифицированной функции электронной плотности, весьма удачно использованной Захарясином [24] при прецизионном анализе структуры ортоборной кислоты. Взвешивающим множителем в трехмерном патерсоновском пространстве выбирается $(1 + \cos 2\pi y)$, и интегрирование происходит по всей высоте (моноклинной) ячейки:

$$P'(x, z) = \int_0^1 P(x, y, z) (1 + \cos 2\pi y) dy, \quad (5.13a)$$

$$\begin{aligned} P'(x, z) &= \int_0^1 \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hx + ky + lz) (1 + \cos 2\pi y) dy = \\ &= \sum_h \sum_l \{ |F_{h0l}|^2 + |F_{h1l}|^2 \} \cos 2\pi (hx + ly). \end{aligned} \quad (5.14a)$$

Равенство (5.13a) показывает, что векторная плотность на любом уровне y умножается на взвешивающую функцию $(1 + \cos 2\pi y)$ и результат проектируется на плоскость x, z в согласии с (5.14a). Тем самым пики на уровне $y = 0$ проектируются с весом 2, а пики на уровне $y = \frac{1}{2}$ — с весом 0. Взвешивание может быть обращено, если в качестве соответствующего множителя взять функцию $(1 - \cos 2\pi y)$, и тогда функциями, соответствующими (5.13a) и (5.14a), будут

$$P'(x, z) = \int_0^1 P(x, y, z) (1 - \cos 2\pi y) dy, \quad (5.13b)$$

$$P'(x, z) = \sum_h \sum_l \{ |F_{h0l}|^2 - |F_{h1l}|^2 \} \cos 2\pi (hx + ly). \quad (5.14b)$$

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПАТЕРСОНОВСКИЕ ФУНКЦИИ

Каули [11, 12] отмечает, что когда в кристалле достаточно значительно проявляется субструктура, то в патерсоновской проекции роль немногих сильных рефлексов, связанных с субструктурой, оказывается доминирующей. Чтобы существенно снизить этот эффект, полезна взвешенная функция от P^2 . В частности, в структурном анализе основного карбоната свинца он использовал $|F_{hko}|^2 - 3|F_{hko}|^4 + 4|F_{hko}|^6 - |F_{hko}|^8$. Каули считает, что эта функция модифицировала пики его синтеза и значительно их обострила (гл. 4), однако приводимые им графики не создают такого впечатления и пока не оправдывают тех значительных затруднений, которыми сопровождается расчет нужных коэффициентов.

«СТЕРЕОСКОПИЧЕСКИЕ» ПАТЕРСОНОВСКИЕ ПРОЕКЦИИ [13]

Если построить патерсоновскую проекцию с лучом зрения, например вдоль оси c , и далее построить проекцию вдоль некоторого рационального направления, наклонного к оси c , то две проекции совместно составляют стереоскопическую пару (Каули). При совместном их рассмотрении смещение пика во второй (наклонной) проекции по сравнению с положением того же пика на нормальной проекции вдоль оси c также дает меру третьей координаты z рассматриваемого пика.

ПАТЕРСОНОВСКИЕ ФУНКЦИИ ПО ДАННЫМ ДИФРАКЦИИ В ОБЛАСТЯХ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ

Теория особенностей патерсоновских функций, строящихся по данным дифракции в областях аномальной дисперсии, и соответственное использование этих функций разработаны Окайя, Пепинским и др. [9, 14, 16—18]. Когда в дифракционном эксперименте используют лучи с длиной волны несколько более короткой, чем край поглощения у одного из элементов, входящих в структуру кристалла, то амплитуда и фаза отраженной волны становятся аномальными, в частности не подчиняющимися закону Фриделя. При нормальном рассеянии коэффициенты рассеяния f действительны и положительны, при аномальном они становятся комплексными и записываются в виде

$$f_p = f'_p + i f''_p. \quad (5.15)$$

Квадрат структурного фактора теперь выражается таким образом:

$$\begin{aligned} |F_{\text{эл}}|^2 = & \sum_p \sum_q (f'_p f'_q + f''_p f''_q) \cos 2\pi (h[x_p - x_q] + k[y_p - y_q] + l[z_p - z_q]) + \\ & + \sum_p \sum_q (f'_p f''_q - f''_p f'_q) \sin 2\pi (h[x_p - x_q] + k[y_p - y_q] + l[z_p - z_q]). \end{aligned} \quad (5.16)$$

Суммирование распространяется на все возможные пары p и q .

Если с помощью этих F^2 построить патерсоновскую функцию в виде

$$P(u \ v \ w) = \frac{1}{V} \sum_k \sum_h \sum_l |F_{\text{эл}}|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}, \quad (5.17)$$

то она будет комплексной и иметь действительную и мнимую части

$$P(u \ v \ w) = P_A(u \ v \ w) - i P_B(u \ v \ w); \quad (5.18)$$

здесь

$$P_A(u \ v \ w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{\text{эл}}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw) \quad (5.19)$$

$$P_s(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_i \sum_l |P_{hkl}|^2 \sin 2\pi (hu + kv + lw). \quad (5.20)$$

Для косинусового синтеза (5.19) характерны пики с высотой $(f'_p f'_q + f'_p f'_q)$ в точках $\pm u, \pm v, \pm w$, для которых

$$\begin{aligned} u &= x_p - x_q, \\ v &= y_p - y_q, \\ w &= z_p - z_q. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Таким образом, свойства этого косинусового синтеза подобны свойствам обычного патерсоновского синтеза, и косинусовый синтез вырождается в обычный, когда минимальная составляющая структурного фактора сводится к нулю. Что касается синусового синтеза (5.20), то для него характерны пики с высотой

$$(f'_p f'_q - f'_p f'_q) \quad \text{в точках } u, v, w$$

и пики с высотой

$$-(f'_p f'_q - f'_p f'_q) \quad \text{в точках } \bar{u}, \bar{v}, \bar{w}.$$

Когда в некоторой паре p, q атомы тождественны, то связанный с этой парой пик на проекции $P_s(u, v, w)$ исчезает, так что эта функция эффективна только в отношении атомов разного сорта.

В кристалле, в котором аномально рассеивает лишь один сорт атомов, для всех остальных мы имеем

$$\begin{aligned} f'_p &= f_p, & f'_q &= f_q, \\ f'_p &= 0, & f'_q &= 0. \end{aligned}$$

Если аномально рассеивает m -й атом, тогда функция $P_s(u, v, w)$ имеет пики с высотой

$$f_j f'_m \quad \text{в точках } u, v, w = (x_j - x_m), (y_j - y_m), (z_j - z_m)$$

и пики с высотой

$$-f_j f'_m \quad \text{в точках } \bar{u}, \bar{v}, \bar{w} = (x_m - x_j), (y_m - y_j), (z_m - z_j).$$

Из этих двух наборов пиков один положительный и другой отрицательный, и их нетрудно различить. Но тем самым фиксируется и величина и направление (со знаком) вектора, ведущего от m -го атома к j -му. (Нужно, однако, считаться с возможностью взаимного частичного или полного наложения положительных и отрицательных пиков, что выводит их из поля зрения на патерсоновской карте.)

Если в кристаллической ячейке N атомов и из них n аномально рассеивающих, то полное число возможных пиков на $P(u, v, w)$ будет $N(N-1)$ (исключая начальный), тогда как в $P_s(u, v, w)$ пиков будет только $2n(N-n)$, из них половина положительных и половина отрицательных. Когда имеется всего лишь один аномально рассеивающий атом, то, очевидно, число положительных пиков будет $N-1$, и в этом случае мы должны ожидать полной расшифровки структуры, которую вырисовывают эти пики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci. US, **29**, 281 (1942).
A new Fourier series technique for crystal structure determination.
2. Donnay G., Buerger M. J., Acta Cryst., **3**, 379 (1950).
The determination of the crystal structure of tourmaline.
3. Dyer H. B., Acta Cryst., **4**, 42 (1951).
The crystal structure of cysteylglycine-sodium iodide.
4. Rogers D., Research, **4**, 205 (1951).
New methods of direct structure determination using modified Patterson maps.
5. Mackay A. L., Acta Cryst., **4**, 477 (1951).
Spherical Patterson sections.
6. Smith J. V., Acta Cryst., **6**, 9, 10 (1953).
The crystal structure of tilleryite.
7. Fruch A. J., Acta Cryst., **6**, 454 (1953).
An extension of the „difference Patterson“ to facilitate the solution of order-disorder problems.
8. Zussman J., Acta Cryst., **6**, 504 (1953).
The crystal structure of a cyclonucleoside.
9. Okaya Y., Saito Y., Pepinsky R., Phys. Rev., **90**, 1857 (1953).
New method of x-ray crystal structure determination involving the use of anomalous dispersion.
10. Curtis R. M., Pasternak R. A., Acta Cryst., **9**, 673 (1955).
The crystal structure of methylguanidinium sulfate.
11. Cowley J. M., Acta Cryst., **9**, 391 (1956).
Electron-diffraction study of the structure of basic lead carbonate, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$.
12. Cowley J. M., Acta Cryst., **9**, 397 (1956).
A modified Patterson function.
13. Cowley J. M., Acta Cryst., **9**, 399 (1956).
„Stereoscopic“ three-dimensional structure analysis.
14. Pepinsky R., Okaya Y., Proc. Nat. Acad. Sci. US, **42**, 286 (1956).
Determination of crystal structures by means of anomalously scattered x-rays.
15. White N. E., Clews C. J. B., Acta Cryst., **9**, 586 (1956).
The crystal and molecular structure of 4,5-diamino-chloropyrimidine.
16. Okaya Y., Pepinsky R., Phys. Rev., **103**, 1645 (1956).
New formulation and solution of the phase problem in x-ray analysis of noncentric crystals containing anomalous scatterers.
17. Pepinsky R., Okaya Y., Takeuchi Y., Acta Cryst., **10**, 756 (1957).
Theory and application of the $P_2(u)$ function and anomalous dispersion in direct determination of structures and absolute configurations in non-centric crystal.
18. Pepinsky R., Okaya Y., Phys. Rev., **108**, 1231 (1957).
Comparison of two procedures for solution of non-centric crystal structures utilizing anomalous dispersion.
19. Loopstra L. H., Mac Gillavry C. H., Acta Cryst., **11**, 349 (1958).
The crystal structure of KHSO_4 (mercurite).
20. Wilson A. J. C., Nature, **150**, 152 (1942).
Determination of absolute pair relative x-ray intensity data.
21. Pauling L., Brockway L. O., Zs. Krist., **82**, 188 (1932).
The crystal structure of chalcopyrite, CuFeS_2 .
22. Booth A. D., Trans. Farad. Soc., **41**, 434 (1945).
Two new modifications of the Fourier method of x-ray structure analysis.
23. Clews C. J. B., Cochran W., Acta Cryst., **2**, 46 (1949).
The structures of pyrimidines and purines. III. An x-ray investigation of hydrogen bonding in aminopyrimidines.
24. Zachariasen W. H., Acta Cryst., **7**, 305 (1954).
The precise structure of orthoboric acid.

ПАТЕРСОНОВСКИЕ ПРОЕКЦИИ ДЛЯ СИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В предыдущей главе мы разбирали патерсоновские синтезы без особенного учета симметрии кристалла. В этой главе мы остановимся на расшифровке патерсоновских синтезов в свете симметрии соответствующих кристаллов и покажем, как учет этой симметрии может помочь при решении основной задачи. Хотя в данной главе мы главным образом разбираем этот вопрос в рамках двух измерений, однако развиваемая теория легко может быть обобщена и на три измерения.

САМЫЕ ОБЩИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ПАТЕРСОНОВСКИМИ ВЕКТОРАМИ

Если в кристалле имеется набор атомов, расположенных в точках r_1, r_2, r_3, \dots и т. д., то его патерсоновская функция будет иметь пики на концах (проведенных из общего начала) векторов $\vec{r}_1 r_2, \vec{r}_1 r_3, \vec{r}_2 r_3, \dots$ и т. д. В качестве простейшего примера возьмем случай, когда в элементарной ячейке имеется четыре атома в точках, указанных на фиг. 38, а. На патерсоновском синтезе мы будем иметь пик в начале плюс $n^2 - n = 4^2 - 4 = 12$ пиков, указанных на фиг. 38, б. Двенадцать векторов из начала в эти точки разбиваются на шесть характеристических прямых и шесть обратных. Обратим внимание на существенную особенность набора патерсоновских векторов, состоящую в том, что этим набором не может быть просто совокупность произвольных векторов; все векторы, входящие в этот набор, должны быть связаны друг с другом в замкнутые цепочки. Так, например, из четырех точек фиг. 38, а мы можем выделить четыре различных треугольника: $r_1 r_2 r_4$, $r_2 r_3 r_1$, $r_3 r_4 r_2$ и $r_4 r_1 r_3$. В каждом из этих треугольников смыкаются (вдоль его сторон) по три вектора патерсоновского набора. Таким образом, в патерсоновском синтезе существуют подгруппы из трех векторов в каждой, которые, если они будут распознаны, могут быть замкнуты в треугольники. Так, на патерсоновской проекции (фиг. 38, б) нетрудно установить, что векторы $\vec{r}_1 r_2$ и $\vec{r}_1 r_4$ могут быть стянуты вектором $\vec{r}_2 r_4$, после чего мы действительно смещаем вектор $\vec{r}_2 r_4$ из начала так, чтобы он протянулся от головки $\vec{r}_1 r_2$ до головки $\vec{r}_1 r_4$, и, действительно, три вектора замкнутся в треугольник. Аналитически мы это

записываем в виде $\vec{r}_1\vec{r}_2 + \vec{r}_2\vec{r}_3 = \vec{r}_1\vec{r}_3$. Замыкание векторов (фиг. 38, а) в четыре замкнутых треугольника записывается следующими векторными уравнениями:

Треугольник

$$\vec{r}_1\vec{r}_2\vec{r}_4$$

$$\vec{r}_2\vec{r}_3\vec{r}_1$$

$$\vec{r}_2\vec{r}_4\vec{r}_1$$

$$\vec{r}_4\vec{r}_1\vec{r}_3$$

Замкнутая цепочка

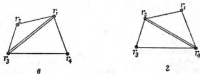
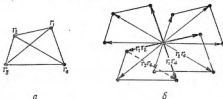
$$\vec{r}_1\vec{r}_2 + \vec{r}_2\vec{r}_3 + \vec{r}_3\vec{r}_1 = 0, \quad (6.1a)$$

$$\vec{r}_2\vec{r}_3 + \vec{r}_3\vec{r}_1 + \vec{r}_1\vec{r}_2 = 0, \quad (6.1b)$$

$$\vec{r}_2\vec{r}_4 + \vec{r}_4\vec{r}_1 + \vec{r}_1\vec{r}_2 = 0, \quad (6.1в)$$

$$\vec{r}_4\vec{r}_1 + \vec{r}_1\vec{r}_3 + \vec{r}_3\vec{r}_4 = 0. \quad (6.1г)$$

Найдя такие тройки из замыкающихся векторов на патерсоновском синтезе, мы тем самым частично расшифровываем патерсоновский синтез. Каждый пик на любом синтезе Патерсона дает взаимное (друг относительно друга) расположение двух атомов в кристалле.



Фиг. 38.

Когда же векторы сгруппированы в тройки, то патерсоновский синтез разбивается на совокупность треугольников, каждый из которых дает взаимное расположение трех атомов кристалла друг относительно друга.

Как показано на фиг. 38, « и г, подобный набор треугольников включает в себя пары треугольников с общими сторонами. Треугольники, составляющие такую пару, могут быть объединены

в четырехсторонники. Этот новый шаг иллюстрируется фиг. 38, 2 и аналитически эквивалентен объединению, с одной стороны, соотношений (6.1a) и (6.1b), а с другой, — соотношений (6.1б) и (6.1г). Так, складывая (6.1a) и (6.1b), получаем

$$\begin{array}{r} \vec{r}_1\vec{r}_2 + \vec{r}_2\vec{r}_4 + \vec{r}_4\vec{r}_1 = 0 \\ \vec{r}_2\vec{r}_4 + \vec{r}_4\vec{r}_2 + \vec{r}_2\vec{r}_3 = 0 \\ \hline \vec{r}_1\vec{r}_2 + \vec{r}_2\vec{r}_3 + \vec{r}_2\vec{r}_4 + \vec{r}_4\vec{r}_1 = 0 \end{array} \quad (6.2a)$$

и, складывая (6.1б) и (6.1г), находим

$$\begin{array}{r} \vec{r}_2\vec{r}_3 + \vec{r}_2\vec{r}_1 + \vec{r}_1\vec{r}_2 = 0 \\ \vec{r}_4\vec{r}_1 + \vec{r}_2\vec{r}_3 + \vec{r}_2\vec{r}_4 = 0 \\ \hline \vec{r}_1\vec{r}_2 + \vec{r}_2\vec{r}_3 + \vec{r}_2\vec{r}_4 + \vec{r}_4\vec{r}_1 = 0. \end{array} \quad (6.2б)$$

Уравнения (6.2a) и (6.2б) дают нам цепочку из векторов, замыкающуюся по периметру четырехсторонника $r_1r_2r_3r_4$, показанного на фиг. 38, а и 2. Сейчас наш патерсоновский синтез оказывается разбитым на набор из четырехсторонников, каждый из которых дает взаимное (одни относительно трех других) расположение четырех атомов в структуре кристалла.

В нашем простейшем примере с общим числом атомов $n = 4$ этот последний шаг является уже полным решением патерсоновского синтеза, поскольку нам стало известным относительное расположение всех четырех атомов в структуре взятого кристалла. В патерсоновских синтезах для более сложных кристаллов, у которых $n > 4$, этот шаг еще не дает решения, но теми же приемами мы можем идти дальше и дальше, пока не получим окончательного решения. Каждый очередной шаг даст нам относительное расположение атомов в сочетаниях, составленных из числа атомов, на единицу большего, чем в сочетаниях предшествующей стадии. Когда число атомов в сочетании достигнет n — числа атомов в ячейке кристалла, мы будем знать относительные положения всех атомов и синтез Патерсона окажется решенным до конца.

Этот прием решения патерсоновского синтеза совершенно прямой и легко осуществим на практике при небольшом n . Однако он становится все менее применимым по мере увеличения числа атомов в кристалле, поскольку общее число патерсоновских векторов (которые мы должны прежде всего разбить на тройки замкнутых цепочек) возрастает пропорционально n^2 .

Но если кристалл обладает симметрией, тогда в нем можно выделить группу векторов, соединяющих те атомы, которые связаны между собой симметрией. Это благоприятное обстоятельство позволяет из весьма большого общего числа патерсоновских векторов

выделить хорошо характеризующуюся подгруппу, внутри которой затем устанавливается ряд дальнейших зависимостей. Этим особенностям, связанным с симметрией, и будут посвящены следующие разделы.

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ ПАТЕРСОНОВСКИЕ ПИКИ В СИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Простая и в то же время весьма важная зависимость существует между симметрическими операциями пространственной группы кристалла и расположением некоторых патерсоновских пиков в соответствующем синтезе. Набор эквивалентных атомов подчинен симметрии группы. Это означает, что каждая отдельная операция группы переводит весь набор в самого себя (к совпадению с самим собой). Эквивалентные атомы в таком наборе обозначим $r_1, r_2, r_3, r_4, \dots$. Некоторая операция g , переводя этот набор в самого себя, меняет только ярлыки у атомов, сохраняя их общее число неизменным: r_1 сменяется, например, на r_2, r_3 на r_4 и т. д. Каждая очередная операция ведет к новой перестановке того же числа ярлыков.

Фиксируем наше внимание только на тех перестановках, которым подвергается некоторый выбранный нами атом, например r_1 . Каждая из операций группы наклеивает на него ярлык от другого атома. Помня, что в группе всегда имеется единичная операция (операция идентичности), обозначаемая нами g_1 , мы сможем всевозможные операции группы и их эффект в отношении r_1 записать в следующем виде:

Операция группы	Смена ярлыков	Соответствующий вектор
g_1	$r_1 \rightarrow r_1$	$r_1 r_1$
g_2	$r_1 \rightarrow r_2$	$r_1 r_2$
g_3	$r_1 \rightarrow r_3$	$r_1 r_3$
g_4	$r_1 \rightarrow r_4$	$r_1 r_4$
.	.	.
.	.	.
.	.	.
g_p	$r_1 \rightarrow r_p$	$r_1 r_p$

Каждой операции пространственной группы соответствует определенный вектор, p операциям группы соответствует p векторов, каждый из которых является патерсоновским (т. е. вектором между двумя атомами); таким образом, мы приходим к следующей теореме:

Теорема 1. *Каждому набору эквивалентных (связанных симметрией) атомов в кристалле соответствует набор патерсоновских пиков, в котором для любого атома из исходного набора имеется по пику, соответствующему каждой операции, входящей в группу симметрии кристалла. Вся совокупность патерсоновских векторов (патерсоновских пиков), таким образом, есть просто совокупность векторов смещения, которые создаются воздействием всех операций группы на каждый из эквивалентных (связанных симметрией) атомов в исходном наборе.*

Каждая из p операций группы симметрии создает — рождает — из данного атома очередной дубль, и так как в симметрическом наборе p атомов и таково же число операций, то каждому набору эквивалентных атомов соответствует p^2 пиков в соответствующем симметрическом наборе патерсоновских пиков; однако нужно учесть, что из этого числа уходит в начальный пик p пиков, соответствующих нулевым векторам, которые создает каждый атом в результате воздействия на него операции идентичности.

Как отмечалось в предыдущем разделе, векторы, ведущие (от начала) к патерсоновским пикам, могут быть разбиты на тройки, дающие замкнутые треугольники. Для более или менее случайного набора атомов в кристалле отбор такой тройки из большого числа патерсоновских векторов (пиков) трудно осуществить по обычному способу проб и ошибок. Но если в патерсоновском синтезе имеется симметрия сверх обычных центров симметрии, то это значит, что в кристалле имеются группы атомов, связанные симметрией, и порождаемые ими векторы также связаны элементами симметрии группы, а так как мы знаем направления элементов симметрии в кристалле, то тем самым нам известны и относительные направления тех векторов, которые смыкаются в треугольники и n -сторонники, и последние могут быть легче разысканы. Мы не останавливаемся на деталях доказательства, но хотели бы, чтобы читатель почувствовал основное содержание следующего положения.

Теорема 2. *Распределение патерсоновских пиков (векторов), порожденных набором эквивалентных (связанных симметрией) атомов, подчинено его симметрии: особенности расположения патерсоновских пиков (их координаты) определяются координатами базисного атома в наборе. Если эта симметрия известна, то нетрудно установить основную закономерность смыкания патерсоновских векторов в замкнутые цепочки, а отсюда и координаты базисного атома.*

Следствием этого положения, более подробно развиваемого в гл. 9, будет то, что узор, создаваемый патерсоновскими пиками, характерным образом отражает симметрию кристалла и эта последняя может быть определена из патерсоновского узора.

ПРИМЕРЫ СИММЕТРИЧЕСКИХ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПАТЕРСОНОВСКИМИ ПИКАМИ (ВЕКТОРАМИ)

Классификация пиков (векторов), порождаемых эквивалентными (связанными симметрией) парами атомов. Эти взаимосвязи совершенно общего типа. До сих пор мы их формулировали в выражениях, которые, пожалуй, слишком общи, чтобы можно было полностью оценить их значение, и потому в следующих разделах мы даем конкретные наиболее характерные примеры. При разборе этих примеров мы будем применять условную, хотя и достаточно понятную, классификацию. Патерсоновский пик, порождаемый парой эквивалентных атомов, которые связаны операцией поворота вокруг некоторой оси, мы будем называть *пиком вращения*; пик, созданный двумя эквивалентными атомами, связанными операцией отражения, мы будем определять как *пик отражения*, и, наконец, пик, порождаемый двумя эквивалентными атомами, которые между собой связаны операцией со скольжением, мы будем называть *пиком скользящего отражения* и т. д.

Часто бывает удобно векторы, порожденные некоторыми специально выбранными операциями, называть «основными», векторы же от прочих операций — «подчиненными». Пики на концах этих подчиненных векторов получили название *спутников*. Такое название должно подчеркнуть, что они лишь сопровождают, являются дополнительными к другим пикам, которые мы считаем более важными; это выражается также и в подчиненности их координат координатам «основных» пиков.

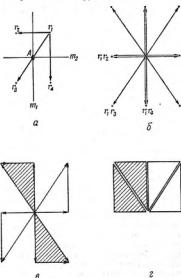
В плоских группах имеется три категории операций симметрии: трансляционные, повороты и отражения. В пределах одной ячейки встречаются лишь операции поворота и отражения. «Основными» операциями считаются низшие степени поворота, т. е. повороты на наименьший возможный угол вокруг данной оси (точки) симметрии. Но в группу могут входить также и степени элементарных поворотов (кратные повороты). Пики на концах векторов между атомами, связанными этими степенными поворотами (поворотами на кратные углы от элементарного поворота), мы будем называть *степенными спутниками*. Если в группе имеются и повороты и отражения, то между пиками вращения и пиками отражения существует геометрическая связь, и пики отражения мы будем называть *спутниками отражения*.

В следующих примерах мы в особенности обратим внимание на взаимосвязь между пиками вращения и определенными спутниками отражения.

Точечная группа $2mm$ ¹. Весьма простой набор операций симметрии этой группы иллюстрируется фиг. 39, а. Всего в группе четыре операции:

¹ Здесь Бюргер, как и в ряде других своих работ, нарушает международное соглашение, по которому в ромбических группах элементы симметрии по особой оси, в данном случае по оси 2, выносятся на 3-ю позицию: $mm2$. — Прим. ред.

- 1 — единичная операция (операция идентичности);
 m_1 — отражение в вертикальной плоскости m_1 ;
 m_2 — отражение в горизонтальной плоскости m_2 ;
 A — поворот на 180° вокруг оси A .



Ф и г. 39.

В результате воздействия каждой из этих четырех операций на (атом) точку r_1 последняя будет замещена — поменяется местами с другой точкой:

$r_1, 1 \rightarrow r_1$	вектор обмена	$\vec{r_1 r_1}$
$r_1, m_1 \rightarrow r_2$	вектор обмена	$\vec{r_1 r_2}$
$r_1, m_2 \rightarrow r_4$	вектор обмена	$\vec{r_1 r_4}$
$r_1, A \rightarrow r_3$	вектор обмена	$\vec{r_1 r_3}$

Подобным же путем находим векторы, порождаемые в результате воздействия тех же четырех операций на точки r_2, r_3, r_4 . Результаты

записываем в табл. 4. Эта табл. 4 характеризуется интересными особенностями. В каждой строке мы находим четыре вектора, заканчивающихся на каждом из четырех атомов r_1 , r_2 , r_3 и r_4 .

Таблица 4

	1	(g_1) m_1	(g_2) m_2	Λ
r_1	$\vec{r}_1 r_1$	$\vec{r}_1 r_2$	$\vec{r}_1 r_4$	$\vec{r}_1 r_3$
r_2	$\vec{r}_2 r_1$	$\vec{r}_2 r_2$	$\vec{r}_2 r_4$	$\vec{r}_2 r_3$
r_3	$\vec{r}_3 r_1$	$\vec{r}_3 r_2$	$\vec{r}_3 r_3$	$\vec{r}_3 r_4$
r_4	$\vec{r}_4 r_1$	$\vec{r}_4 r_2$	$\vec{r}_4 r_3$	$\vec{r}_4 r_4$

Таблица 5

$\vec{r}_1 r_1$	$\vec{r}_1 r_2$	$\vec{r}_1 r_3$	$\vec{r}_1 r_4$
$\vec{r}_2 r_1$	$\vec{r}_2 r_2$	$\vec{r}_2 r_3$	$\vec{r}_2 r_4$
$\vec{r}_3 r_1$	$\vec{r}_3 r_2$	$\vec{r}_3 r_3$	$\vec{r}_3 r_4$
$\vec{r}_4 r_1$	$\vec{r}_4 r_2$	$\vec{r}_4 r_3$	$\vec{r}_4 r_4$

Перестроив табл. 4, получим табл. 5, в которой все векторы будут иметь своими концами по порядку r_1 , r_2 , r_3 , r_4 . Эта квадратная матрица из n^2 элементов является типичной для набора патерсоновских пиков (векторов), и мы ею подробно займемся в гл. 8. Из числа $n^2 = 16$ элементов четыре, расположенные по диагонали, являются нулевыми векторами. Векторы, симметрично расположенные относительно этой диагонали, равны по величине и характеризуются противоположными направлениями. Таким образом, в матрице имеется характеристических векторов всего лишь $\frac{1}{2}(n^2 - n) = 6$. Прочие — либо обратные к указанным шести, либо нулевые.

Табл. 5 получилась из табл. 4 перегруппировкой, и потому в табл. 5 имеется четыре нулевых вектора, четыре вертикальных (из столбца 3 табл. 4), четыре горизонтальных (из столбца 2) и четыре диагональных (из столбца 4). Нетрудно видеть, что характерной особенностью этого набора из 12 векторов будет то, что каждый диагональный вектор имеет компонентами один из горизонтальных векторов и один из вертикальных (фиг. 39, б). Замыкающиеся тройки из векторов, о которых мы говорили выше, здесь выступают сами собой и также сам собой решается и патерсоновский синтез для этого симметрического набора векторов.

Тот формальный подход, который был намечен при предварительном рассмотрении вопроса, сейчас мы проследим на практике, расшифровывая наш набор векторов (далее, правда, будет указан более систематический подход к решению). Как было указано, каждый диагональный вектор стягивает некоторую пару: горизонтальный вектор плюс вертикальный вектор (фиг. 39, в); тем самым обеспечиваются тройные цепочки из векторов набора (фиг. 39, а). Далее в выявленных треугольниках находятся общие стороны (фиг. 39, г), чем определяется связь между всеми четырьмя атомами набора, другими словами, решение всего патерсоновского синтеза.

Особенность векторного набора на фиг. 39, *а* заключается в том, что его векторы отражения взаимно перпендикулярны, поскольку они создаются взаимно перпендикулярными зеркальными плоскостями. Это же обстоятельство определяет прямоугольность четырехугольника на фиг. 38, *а* и, следовательно,

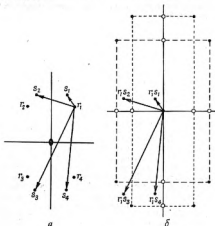
$$\begin{aligned}\vec{r_3 r_4} &= \vec{r_2 r_1}, \\ \vec{r_1 r_2} &= \vec{r_4 r_3}.\end{aligned}\tag{6.3}$$

Таким образом, в случае симметрии $2mm$ нерегулярный набор векторов на фиг. 38, *б* вырождается в тот набор, который изображен на фиг. 39, *б*. Взаимное наложение пар векторов является тем видом вырождения, которое характерно для патерсоновских карт, отвечающих симметрическим наборам точек (атомов).

К вопросу, являющемуся центральным в этой главе, возможен подход гораздо более простой, хотя и не строгий. Глубокий внутренний смысл его сводится к следующему. Поскольку симметрия нашего упрощенного кристалла $2mm$ (фиг. 39, *а*), то каждый диагональный вектор в симметрическом наборе патерсоновских векторов (фиг. 39, *б*) будет вектором вращения. Если этот вектор сместить таким образом, чтобы его разделила пополам точка выхода 2-вой оси A (фиг. 39, *а*), то концы смещенного вектора совпадут с позициями пары атомов в исходном наборе атомов — в исходном кристалле.

С практической точки зрения весьма важно, что случай, когда в кристалле имеется лишь один набор эквивалентных (связанных симметрией) атомов, являются исключительными. Обычно же мы имеем несколько наборов атомов, причем они эквивалентны (связаны симметрией) только внутри своего набора. Так, на фиг. 40, *а* мы видим два таких набора: r_1, r_2, r_3, r_4 и s_1, s_2, s_3, s_4 , которые соответствуют одной и той же симметрии $2mm$. Сейчас в добавление к двум группам векторов, порождаемых парами атомов внутри каждого набора, мы имеем еще «смешанные» векторы, которые соответствуют парам атомов из разных наборов. Этих смешанных векторов $4 \times 4 = 16$, но на фиг. 40, *а* мы воспроизводим только те четыре, которые начинаются в атоме r_1 . Эти смешанные векторы в нашей группе оказываются косыми по отношению к осям координат (фиг. 40, *б*), но ни один из этих смешанных векторов не имеет сателлитов, т. е. векторов, получающихся из них простым проектированием на основные координатные оси. Таким образом, в числе векторов, порождаемых несколькими наборами атомов с симметрией $2mm$, можно распознать *векторы вращения*, потому что у них мы найдем *сателлиты отражения*. Этот пример выясняет смысл, а также основное значение понятия «сателлит». Наличие соответствующих сателлитов отражения позволяет фиксировать «вращательный характер» пиков вращения, которые созданы парой атомов, связанных поворотом, и тем самым найти местоположения этих атомов.

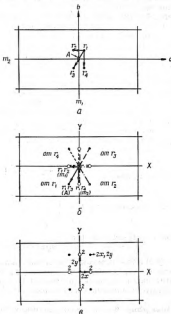
Ниже будет продолжено выяснение особых свойств векторов между эквивалентными парами точек (атомов) для ряда конкретных плоских групп симметрии.



Фиг. 40.

Плоская группа $p2mm$. Наиболее важные результаты предыдущего раздела находят непосредственное применение при рассмотрении патерсоновской картины для набора эквивалентных (связанных симметрией) атомов в общих положениях пространственной группы, которая проектируется на плоскость, как плоская группа $p2mm$. Операции в этой бесконечной группе те же, что и только что рассмотренные для точечной группы $2mm$, но, кроме того, в группе $p2mm$ имеются добавочные трансляционные операции, связанные с существованием плоской решетки-сетки. Операции в рамках одной примитивной ячейки те же, что и в точечной группе $2mm$: 1 , m_1 , m_2 , A . Элементарная ячейка этой плоской группы с четверкой эквивалентных атомов в общем положении изображена на фиг. 41, а. Для построения карты патерсоновских пиков были найдены поочередно векторы для каждого атома на фиг. 41, а и перенесены на фиг. 41, б. Замечаем, что все пики (векторы) отражения дважды попадают в одно и то же положение. На суммирующей патерсоновской карте (фиг. 41, в) пикам, соответствующим одиночным (не перекрывающимся другими) векторам, приписан вес 1, а пикам, соответствующим паре перекрываю-

пиков, — вес 2. Это должно означать, что «электронное содержание» (см. выше) пика 2 в два раза выше, чем электронное содержание пика 1, хотя площадь пиков одна и та же. Поскольку площади одинаковы, то



Фиг. 41.

высота пика с весом 2 должна быть в два раза больше высоты пика с весом 1.

На фиг. 41, a характерно выступают взаимные соотношения векторов вращения и двух векторов отражения, если мы обратимся к координатам пиков, отмечающих концы векторов. Если координаты атома r_1 , выбранного нами за базисный или исходный в ячейке кристалла, равны x и y (фиг. 41, a), то координаты патерсоновского пика, отмечающего конец вектора вращения, будут $2x, 2y$, тогда как координаты пиков

на концах двух векторов отражения имеют «подчиненные» значения $2x$, 0 и соответственно 0, $2y$. Термин *спутеллиты отражения*, таким образом, подчеркивает этот «производный» — подчиненный характер координат спутеллитов по сравнению с более общими значениями координат пиков вращения.

И Если выбранный нами в качестве базисного атом кристалла имеет координаты x, y и имеется также базисный пик в патерсоновской карте с координатами $2x, 2y$, то представляется весьма простой вещью перейти от координат пиков на патерсоновской карте к координатам атомов в ячейке кристалла; более того, мы можем подойти к решению двумя путями, исходя либо из одних пиков вращения, либо из одних только пиков отражения. Результаты, конечно, должны быть тождественными. Практическому использованию этих подходов будет посвящен один из дальнейших разделов этой главы.

И В целях создания некоторого стандарта для сравнения наборов атомов с родственными группами симметрии мы повторим только что сказанное о группе $p2mm$ следующим более формальным образом. Как отмечалось ранее, для набора из четырех (эквивалентных) точек характерны шесть векторов, которые раскладываются на компоненты вдоль осей a и b :

$$\text{Векторы вращения} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_3 \vec{r}_1 = 2x\vec{a} + 2y\vec{b}, \\ \vec{r}_2 \vec{r}_4 = 2x\vec{a} - 2y\vec{b}; \end{array} \right. \quad (6.4)$$

$$\text{Векторы отражения в } m_1 \perp a \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_2 \vec{r}_1 = 2x\vec{a}, \\ \vec{r}_3 \vec{r}_4 = 2x\vec{a}; \end{array} \right. \quad (6.6)$$

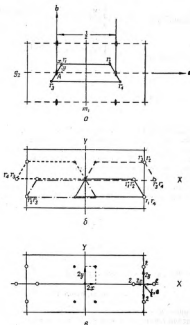
$$\text{Векторы отражения в } m_2 \perp b \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_4 \vec{r}_1 = 2y\vec{b}, \\ \vec{r}_3 \vec{r}_2 = 2y\vec{b}. \end{array} \right. \quad (6.8)$$

Мы видим, что (6.6) и (6.7) совместно определяют только один пик с весом 2, и аналогично (6.8) и (6.9) определяют один пик с весом 2. Координаты этих пиков отражения подчинены координатам пиков более общего характера, а именно пиков вращения (6.4) и (6.5).

Плоская группа $p2mm$. В этой группе мы имеем трансляционные операции примитивной решетки плюс четыре следующие операции:

- 1 — операция идентичности;
- m_1 — отражение в (плоскости) линии m_1 , нормальной к оси a ;
- m_2 — отражение со скольжением в (плоскости) линии m_2 , нормальной к оси b ;
- A — поворот на 180° вокруг A .

Взаимное расположение элементов симметрии m_1 , m_2 и A дано на фиг. 42,а, и там же показано, как эти элементы симметрии размножают исходную точку (атом) r_1 . Если в табл. 4 заменить m_2 на m_1 , то та же табл. 4 даст нам межатомные векторы для набора из четырех точек



Фиг. 42.

r_1, r_2, r_3, r_4 на фиг. 42, а. Если при только что рассмотренной симметрии $p2mm$ этот набор создавался точками в вершинах прямоугольника, то сейчас мы имеем дело с четырехсторонником более общего типа, но все же не самого общего, ибо зеркальная плоскость требует, чтобы по абсолютной величине векторы вращения $\vec{r}_1 r_3$ и $\vec{r}_2 r_4$ были равны.

Шесть основных межатомных векторов, определяющихся из этого четырехсторонника, также можно разложить на компоненты по осям a и b , что и сделано в следующих выражениях, построенных аналогично выражениям (6.4) — (6.9) для $p2mm$, с той лишь разницей, что векторы $\vec{r}_2 r_1$ и $\vec{r}_4 r_3$ заменены на обратные им:

$$\text{Векторы вращения} \quad \begin{cases} \vec{r}_3 \vec{r}_1 = & 2x\vec{a} + 2y\vec{b}, \\ \vec{r}_2 \vec{r}_4 = & 2x\vec{a} - 2y\vec{b}; \end{cases} \quad (6.10)$$

$$\text{Векторы отражения в } m_1 \perp a \quad \begin{cases} \vec{r}_3 \vec{r}_2 = & \left(\frac{1}{2} - 2x\right)\vec{a}, \\ \vec{r}_2 \vec{r}_4 = & \left(\frac{1}{2} + 2x\right)\vec{a}; \end{cases} \quad (6.12)$$

$$\text{Векторы отражения в } g_2 \perp b \quad \begin{cases} \vec{r}_3 \vec{r}_1 = & \frac{1}{2}\vec{a} - 2y\vec{b}, \\ \vec{r}_2 \vec{r}_2 = & \frac{1}{2}\vec{a} + 2y\vec{b}. \end{cases} \quad (6.14)$$

$$(6.15)$$

Патерсоновская карта для набора точек (атомов), фиг. 42, а, легко строится, если мы поочередно совместим с ее началом все вершины четырехсторонника, выделенного на фиг. 42, а, и отметим прочие вершины (фиг. 42, б). Из фиг. 42, б видно, что пары пиков отражения попадают в частные положения и повторяются характерные особенности пиков (векторов) отражения в случае группы $p2mm$.

Векторы, созданные некоторым атомом и его отражением в m_1 , записаны в виде выражений (6.12) и (6.13). Складывая их, получаем

$$\vec{r}_3 \vec{r}_2 + \vec{r}_2 \vec{r}_4 = \vec{a}, \quad (6.16)$$

или

$$\vec{r}_2 \vec{r}_2 = \vec{r}_4 \vec{r}_3 + \vec{a}, \quad (6.17)$$

что в свою очередь можно записать так:

$$\vec{r}_1 \vec{r}_2 = \vec{r}_4 \vec{r}_3 \text{ по модулю } \Gamma, \quad (6.18)$$

где Γ (по Шенфлису) — совокупность трансляционных операций всей плоской решетки-сетки. Это означает, что точка $r_1 r_2$ совпадает с точкой $r_4 r_3$, которую создает соседняя справа патерсоновская ячейка; таким образом, наша точка имеет вес 2. В согласии с (6.12) и (6.13) такая точка (пик) находится в специальном положении на линии (плоскости) $y = 0$. В частности, ее (его) координаты будут $\frac{1}{2} \pm 2x, 0$. Если же мы эту точку (пик) отнесем к «спутниковому началу» в $\frac{1}{2} 0$, то ее (его) координаты будут $\pm 2x, 0$, и это уже совершенно подобно тому, что мы имели для соответствующих точек (пиков) отражения в группе $p2mm$, если только их отнести к спутниковому началу в 00 .

Переходим к векторам, которые порождаются отражением в линии (плоскости) g_1 . Компоненты этих векторов определяются выражениями (6.14) и (6.15). Складывая их, получаем

$$\vec{r}_2 \vec{r}_4 + \vec{r}_3 \vec{r}_2 = \vec{a}, \quad (6.19)$$

или

$$\vec{r}_1\vec{r}_4 = \vec{r}_2\vec{r}_3 + a, \quad (6.20)$$

что можно представить в виде

$$\vec{r}_1\vec{r}_4 = \vec{r}_2\vec{r}_3 \text{ по модулю } \Gamma. \quad (6.21)$$

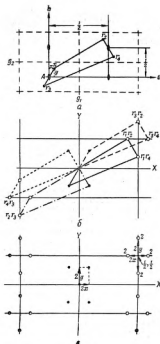
Таким образом, патерсоновский пик (точка) у конца вектора $\vec{r}_1\vec{r}_4$ совпадает с пиком у конца вектора $\vec{r}_2\vec{r}_3$, проведенного из соседней справа патерсоновской ячейки. Согласно (6.14) и (6.15), этот пик находится на линии $x = \frac{1}{2}$ (фиг. 42, в). Если начало считать в 00, то координаты этого пика будут $\frac{1}{2}, \pm 2y$, но если начало находится в $\frac{1}{2}, 0$, координаты будут (см. группу $p2mm$) $0, \pm 2y$.

Подведем итог сказанному в двух последних абзацах: если пики отражения на патерсоновской карте для группы $p2mg$ отнести к началу в 00, то они будут иметь координаты $\pm 2x, \pm 2y$ и характеризоваться одинарным весом. Существует два сорта сателлитов, каждый из которых имеет двойной вес. Если их отнести к сателлитному началу в $\frac{1}{2}, 0$, то их координаты будут $\pm 2x, 0$ и $0, \pm 2y$ (фиг. 42, в). Как видно, это те же координаты, которыми характеризуются сателлиты в изогональной плоской группе $p2mm$ при условии соответствующего выбора (разных) начал для пиков вращения и пиков отражения.

Плоская группа $p2gg$. Эта группа содержит трансляционные операции примитивной плоской решетки-сетки плюс следующие четыре операции:

- 1 — операция идентичности;
- g_1 — отражение со скольжением в (плоскости) линии g_1 , нормальной к оси a ;
- g_2 — отражение со скольжением в (плоскости) линии g_2 , нормальной к оси b ;
- A — поворот на 180° вокруг A .

Взаимное относительное расположение элементов симметрии g_1, g_2 и A дано на фиг. 43, а, и там же показано размножение этими элементами симметрии базисной (исходной) точки r_1 . Если в табл. 4 вместо m_1 и m_2 поставить g_1 и g_2 , то мы будем иметь все межатомные векторы для набора из четырех точек (атомов) r_1, r_2, r_3, r_4 на фиг. 43, а. При симметрии $p2mm$ этот набор размещался по вершинам прямоугольника, при симметрии же $p2gg$ мы имеем четырехсторонник



Фиг. 43.

еще более общего типа, чем в случае $r2mg$, но все же и этот четырехсторонник не самого общего типа, поскольку операции со скольжением требуют, чтобы $|r_1r_3| = |r_2r_4|$.

Чтобы показать то общее, что характеризует патерсоновские векторы как в группе $r2mg$, так и в соответствующих изогональных симметриях, разобранных в двух последних разделах, мы раскладываем шесть основных векторов четырехсторонника на их компоненты по осям a и b , а именно:

$$\begin{aligned} \text{Векторы вращения} \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{r}_3 \vec{r}_1 &= 2x\vec{a} + 2y\vec{b}, & (6.22) \\ \vec{r}_2 \vec{r}_4 &= 2x\vec{a} - 2y\vec{b}; & (6.23) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

$$\text{Векторы отражения в } g_1 \perp a \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{r}_1 \vec{r}_2 &= \left(\frac{1}{2} - 2x\right)\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b}, & (6.24) \\ \vec{r}_3 \vec{r}_4 &= \left(\frac{1}{2} + 2x\right)\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b}; & (6.25) \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned} \text{Векторы отражения в } g_2 \perp b \quad \left\{ \begin{aligned} \vec{r}_1 \vec{r}_4 &= \frac{1}{2}\vec{a} + \left(\frac{1}{2} - 2y\right)\vec{b}, & (6.26) \\ \vec{r}_2 \vec{r}_3 &= \frac{1}{2}\vec{a} + \left(\frac{1}{2} + 2y\right)\vec{b}. & (6.27) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Эти соотношения аналогичны (6.4) — (6.9) для симметрии $p2mt$ и (6.10) — (6.15) для симметрии $p2mg$.

Патерсоновская карта для набора точек (атомов) на фиг. 43, а легко получается поочередным совмещением с началом патерсоновской карты каждой вершины четырехсторонника, выделенного на фиг. 43, а, и фиксации трех остальных вершин. На получающейся схеме (фиг. 43, б) легко видеть, что пики (точки) отражения снова попарно оказываются в специальных положениях.

Обращаемся к векторам, создаваемым отражением (со скольжением) в g_1 . Эти векторы (6.24) и (6.25). Складывая их, получаем

$$\vec{r}_1 \vec{r}_2 + \vec{r}_3 \vec{r}_4 = \vec{a} + \vec{b}, \quad (6.28)$$

или

$$\vec{r}_1 \vec{r}_2 = \vec{r}_3 \vec{r}_4 + \vec{a} + \vec{b}, \quad (6.29)$$

что можно представить в виде

$$\vec{r}_1 \vec{r}_2 = \vec{r}_3 \vec{r}_4 \text{ по модулю } \Gamma. \quad (6.30)$$

Это снова означает, что точка $r_1 r_2$ совпадает с точкой $r_3 r_4$, порождаемой соседней вершиной справа патерсоновской ячейкой; таким образом, соответствующая точка имеет вес 2. Она попадает в специальное положение на линии $y = \frac{1}{2}$ (фиг. 43, б). В частности, ее координаты будут $\frac{1}{2} \pm 2x, \frac{1}{2}$, если начало находится в 00, и $\pm 2x, 0$, если начало отнесено в $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Рассмотрим векторы, создающиеся в результате отражения в линии (плоскости) g_2 . Эти векторы определяются выражениями (6.26) и (6.27). Складывая их, получаем

$$\vec{r}_1 \vec{r}_4 + \vec{r}_2 \vec{r}_3 = \vec{a} + \vec{b}, \quad (6.31)$$

или

$$\vec{r}_1 \vec{r}_4 = \vec{r}_2 \vec{r}_3 + \vec{a} + \vec{b}, \quad (6.32)$$

что можно представить в виде

$$\vec{r}_1 \vec{r}_4 = \vec{r}_2 \vec{r}_3 \text{ по модулю } \Gamma. \quad (6.33)$$

Это означает, что точка $r_1 r_4$ совпадает с точкой $r_2 r_3$, порождаемой соседней (верхней) справа патерсоновской ячейкой; таким образом, наша точка имеет вес 2. Эта точка также находится в специальном положении на линии $x = \frac{1}{2}$ (фиг. 43, в). Если начало находится в ∞ , то координаты точки в согласии с (6.26) и (6.27) будут $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm 2y$, если же начало отнесено в $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, то координаты точки с весом 2 будут $0, \pm 2y$.

Подведем итог сказанному выше. Пики вращения на карте Патерсона для группы $p2gg$ характеризуются одинарным весом и имеют координаты $\pm 2x, \pm 2y$, если их отнести к началу ∞ . Имеется два сорта сателлитов, каждый из которых имеет двойной вес. Если их отнести к сателлитному началу в $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, то их координаты будут $\pm 2x, 0$ и $0, \pm 2y$ (фиг. 43, в). Это те же самые координаты, которыми характеризуются сателлиты в изогональных плоских группах $p2mm$ и $p2mg$ при условии соответствующего выбора начал для пиков вращения и пиков отражения.

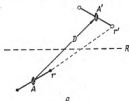
ОСНОВНАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ РАЗМЕЩЕНИЯ САТЕЛЛИТОВ ОТРАЖЕНИЯ

Рассмотрение в предыдущих разделах наиболее характерных плоских групп симметрии позволило установить весьма интересные соотношения между положениями пиков вращения и пиков отражения. В результате на патерсоновских картах для тех нескольких плоских групп, которые изогональны некоторой точечной группе, мы получаем одно и то же (топологическое) распределение сателлитов, если только их относить к разным началам, каждое из которых характерно для данной плоской группы. Что это правильно вообще, можно показать следующим образом. (Доказательство остается одинаковым как для частного случая 2-ной оси A на фиг. 44, так и для произвольной оси A , на фиг. 45.)

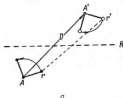
Пусть на фиг. 44, а и 45, а поворотные оси A и A' будут между собой эквивалентны (геометрически связаны) за счет некоторой операции отражения Π . Эта операция Π может быть либо зеркальным отражением, либо отражением со скольжением. На обеих вышеуказанных фигурах взят второй, более общий случай. Строим вектор $\vec{rr'}$, соединяющий две зеркально эквивалентные точки (два атома) r и r' . Этот вектор эквивалентен сумме (замыкает) векторов в замкнутой цепи $r AA' r'$, т. е.

$$\begin{aligned} \vec{rr'} &= \vec{rA} + \vec{AA'} + \vec{A'r'} = \\ &= \vec{rA} + \vec{A'r'} + \vec{AA'} = \\ &= \vec{rA} + \vec{A'r'} + \vec{D}. \end{aligned} \quad (6.34)$$

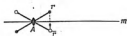
На фиг. 44, б и 45, б изображены элементы симметрии для точечных групп, которые соответственно изогнальны группам на фиг. 44, а и 45, а. В этих точечных группах более общему случаю отражения R соответствует «чистая» зеркальная плоскость m , а две эквивалентные



а

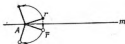


а



б

Фиг. 44.



б

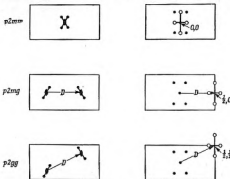
Фиг. 45.

поворотные оси A и A' на фиг. 44, а и 45, б сливаются в одну. Вектор $\vec{A'A'}$ на фиг. 44, а и 45, а равен вектору $\vec{AA'}$ на фиг. 44, б и 45, б. Заменяя в выражении (6.34) вектор $\vec{A'A'}$ на вектор $\vec{AA'}$, получаем

$$\begin{aligned} \vec{r'} &= \vec{rA} + \vec{AA'} + \vec{D} = \\ &= \vec{r'} + \vec{D}. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Этот результат означает, что вектор отражения в любой группе симметрии будет тем же, что и соответствующий вектор отражения в изогнальной точечной группе при условии, что он будет отнесен к началу, смещенному от начала векторов вращения на некоторый вектор \vec{D} . Последний же представляет собой вектор смещения (определяющийся компонентой скольжения в отражающей плоскости), разделяющий в плоской группе те поворотные оси, которые связаны плоскостью отражения и которые сливаются в одной точке в изогнальной точечной группе. Этот результат можно сформулировать в виде теоремы.

Теорема 3. *Фигуры, создаваемые пиками-спутниками, в смысле их взаимного расположения одинаковы¹ для всех плоских групп, изогональных некоторой точечной. Если надлежащим образом выбрать*



Ф и г. 46.

«спутничное начало», то и координаты всех спутничных пиков будут одинаковы. Указанное «спутничное начало» смещено из начала векторов вращения на вектор \vec{D} , который представляет собою вектор смещения между эквивалентными осями A , связанными в плоской группе операцией скольжения.

Если плоскость скольжения R на фиг. 45, a считать плоскостью скольжения наиболее общего вида, т. е. если считать, что в нее входит и компонента скольжения, нормальная к плоскости чертежа, а также если принять, что оси A и A' будут винтовыми, то теорема становится очевидной и для трех измерений и соответственно распространяется на трехмерные патерсоновские синтезы, правда, в этом случае необходимо будет ввести еще и ход винта винтовой оси пространственной группы по сравнению с чисто поворотной осью в изогональной точечной группе.

С помощью этой теоремы результаты предыдущих разделов особенно просто фиксируются по схеме расположения элементов симметрии. Так, в случае плоской группы $r2mm$ (фиг. 46) вектор смещения \vec{D} между зеркально эквивалентными осями A равен нулю,

¹ Различие может быть лишь в линейных размерах. — *Прим. ред.*

и узор из спутных пиков отражения поэтому тот же, что и в точечной группе (фиг. 39, б). В плоской группе $p2mg$ эквивалентные оси, связанные плоскостью скольжения, взаимно смещены на вектор $\vec{D} = \frac{1}{2} \vec{a}$, и спутное начало смещено в $\frac{1}{2} 0$. В плоской группе $p2gg$ эквивалентные оси смещены на вектор $\vec{D} = \frac{1}{2} \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b}$, и в соответствии с этим спутное начало смещено в $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

СТЕПЕННЫЕ САТЕЛЛИТЫ

Помимо и в дополнение к спутникам, возникающим в результате операций отражения, существуют еще спутники, порождаемые степенями операций вращения. Их кратко называют *степенными спутниками*.

Если через A_n обозначить операцию поворота на (наименьший) угол α , то все кристаллографически разрешенные «чистые» (поворотные) оси симметрии создают простые циклические группы с операциями, указанными в табл. 6.

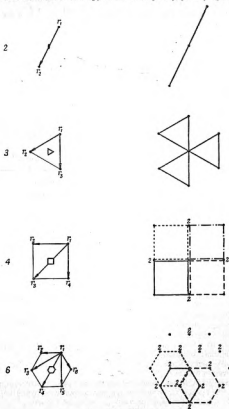
Таблица 6

Элемент симметрии	α	Операции группы
1	2π (или 0)	1
2	π	1 A_2
3	$\frac{2\pi}{3}$	1 A_3 A_3^{-1}
4	$\frac{\pi}{2}$	1 A_4 A_4^{-1} A_4^2
6	$\frac{\pi}{3}$	1 A_6 A_6^{-1} A_6^2 A_6^{-2} A_6^3

Размножение исходной точки (атома) r_1 соответствующими операциями представлено отдельно на левой части фиг. 47. Патерсоновские пики для соответственных наборов эквивалентных (связанных симметрией) точек даны на правой части фиг. 47. Ниже приведены аналитические выражения результатов умножения каждой из эквивалентных точек симметрического набора на все операции простой циклической группы.

Табл. 6 показывает, что в то время как группы симметрии 2 и 3 содержат лишь первые степени основного поворота, в группе 4 имеются и вторые степени основной операции, а в группе 6 имеются не только вторые степени, но и третья. Поскольку первые степени поворотов

связывают любую точку с двумя ближайшими соседями, а n -я степень поворота связывает исходную точку с n -ми соседями, то и в соответствующих патерсоновских картах для групп 2 и 3 все векторы вращения будут одной длины, а для группы 4 векторы будут двух различных



Фиг. 47.

длин и, наконец, для группы 6 векторы будут трех различных длин. Эти патерсоновские наборы изображены на правой части фиг. 47.

	1	A
r_1	$r_1 r_1$	$r_1 r_2$
r_2	$r_2 r_2$	$r_2 r_1$

	1	A	A^{-1}
r_1	$r_1 r_1$	$r_1 r_2$	$r_1 r_3$
r_2	$r_2 r_2$	$r_2 r_3$	$r_2 r_1$
r_3	$r_3 r_3$	$r_3 r_1$	$r_3 r_2$

	1	A	A^{-1}	A^2
r_1	$r_1 r_1$	$r_1 r_2$	$r_1 r_4$	$r_1 r_3$
r_2	$r_2 r_2$	$r_2 r_3$	$r_2 r_1$	$r_2 r_4$
r_3	$r_3 r_3$	$r_3 r_4$	$r_3 r_2$	$r_3 r_1$
r_4	$r_4 r_4$	$r_4 r_1$	$r_4 r_3$	$r_4 r_2$

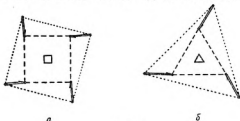
	1	A	A^{-1}	A^2	A^{-2}	A^3
r_1	$r_1 r_1$	$r_1 r_2$	$r_1 r_4$	$r_1 r_3$	$r_1 r_5$	$r_1 r_6$
r_2	$r_2 r_2$	$r_2 r_3$	$r_2 r_1$	$r_2 r_4$	$r_2 r_6$	$r_2 r_5$
r_3	$r_3 r_3$	$r_3 r_4$	$r_3 r_2$	$r_3 r_5$	$r_3 r_1$	$r_3 r_6$
r_4	$r_4 r_4$	$r_4 r_5$	$r_4 r_3$	$r_4 r_6$	$r_4 r_2$	$r_4 r_1$
r_5	$r_5 r_5$	$r_5 r_6$	$r_5 r_4$	$r_5 r_1$	$r_5 r_3$	$r_5 r_2$
r_6	$r_6 r_6$	$r_6 r_1$	$r_6 r_5$	$r_6 r_2$	$r_6 r_4$	$r_6 r_3$

Фиг. 47 (продолжение).

Удобно векторы (пики), соответствующие основным операциям, называть основными векторами (пиками), векторы (пики) же, создающиеся прочими операциями, называть спутниками. Поскольку в данном случае речь идет о степенях основных операций, то и соответствующим термином будет *степенной спутник*.

КРАТНОСТЬ

На фиг. 47 (а также на ранее приведенных в этой главе) мы видим, что некоторые из точек одинарные, тогда как другие двойные. Так, в группе 4 (фиг. 47) $\vec{r}_1\vec{r}_2 = \vec{r}_1\vec{r}_2$ и соответствующая точка



Фиг. 48.

(пик) на патерсоновской карте имеет двойной вес (имеет кратность 2). Наоборот, для вектора $\vec{r}_1\vec{r}_2$ нет аналогичного, и соответствующий патерсоновский пик — одинарный (кратность 1).

Простой предпосылкой к тому, чтобы две векторные пары¹ в некотором наборе точек были равны, является наличие связывающей эти пары операции инверсии (или 2-ной поворотной (оси) точки в плоской группе). Обратное:

Т е о р е м а 4. Если в группу симметрии некоторого плоскостного набора эквивалентных (связанных симметрией) точек входит в качестве подгруппы операция A_n , то все патерсоновские точки (пики) для такого набора будут двойными, за исключением тех, которые отвечают векторам, проходящим через (ось) центр. Эти векторы и соответствующие пики будут одинарными. Если в плоской группе нет подгруппы A_n , то все патерсоновские точки (пики) одинарны.²

¹ Выражение *векторная пара* относится к паре векторов к некоторому вектору, связывающему две точки, и обратному ему вектору.

² И здесь и в предыдущем случае операция A_n сама по себе не может быть подгруппой. Всякая подгруппа содержит операцию идентичности, поэтому правильнее будет сказать о подгруппе 1, A_n . — Прим. ред.

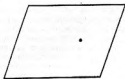
На более простом языке это означает, что веса патерсоновских пиков (точек) для симметричного плоскостного набора из точек будут одинарными, если набор определяется осью нечетного порядка, и двоясными, если ось четного порядка. Исключения составляют патерсоновские точки (пики), созданные атомами, которые связаны друг с другом 2-ной осью (центром симметрии); эти патерсоновские пики всегда будут одинарными. Это положение общего характера остается в силе и для всех «несимметрических» векторов (между неэквивалентными точками, т. е. не связанными симметрией плоской группы), как это иллюстрируется на фиг. 48.

Теорема 5. *В плоскостных наборах из точек патерсоновские пики, порождаемые неэквивалентными (не связанными симметрией) парами атомов (точек), будут одинарными, если ось симметрии нечетного порядка, и двоясными, если ось четного порядка.*

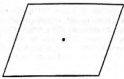
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПАТЕРСОНОВСКИХ КАРТ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ВИДОВ СИММЕТРИИ

Систематически применяя развитую в предыдущих разделах теорию сателлитных пиков ко всем 17 плоским группам симметрии, весьма просто вывести для каждой из них соответствующее патерсоновское представление (соответствующую патерсоновскую картину). Все 17 плоских групп со всеми элементами симметрии плюс набор эквивалентных точек изображены на фиг. 49, а; соответствующие патерсоновские наборы даны на фиг. 49, б. На фиг. 49, б пики вращения показаны черными кружками, степенные сателлиты — кружками с точкой внутри и, наконец, сателлиты отражения — светлыми кружками.

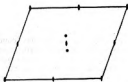
В табл. 7 собран ряд важных характеристических данных по 17 плоским группам симметрии. Что касается вопроса о симметрии соответствующих патерсоновских синтезов-карт, то мы подробно остановимся на нем в одной из следующих глав, а здесь ограничимся подчеркиванием того факта, что в то время, как для двумерных проекций кристаллической структуры возможны 17 различных групп симметрии, число групп симметрии для двумерных патерсоновских синтезов-карт ограничено всего лишь 7 группами. При определенной точечной группе и при определенном типе плоской решетки-сетки мы можем иметь разные плоские группы, но все мы будут соответствовать патерсоновским синтезам-картам с одной и той же — из числа указанных семи — плоской группой симметрии, но с различными группами сателлитов. Таким образом и обратно мы можем установить истинную симметрию проекции кристалла по расположению сателлитов на соответствующей патерсоновской проекции. Единственным исключением является пара плоских групп $p1$ и $p2$, которые



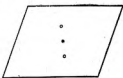
$p1$



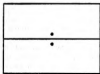
$p1$



$p2$



$p2$



pm
 a

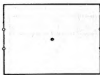


pm
 b

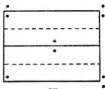
Ф и г. 49. Наборы эквивалентных (связанных симметрией) точек для 17 плоских групп (a) и соответствующие наборы патерсоновских векторов (пиков) (b).



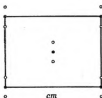
pg



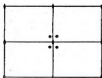
pg



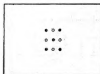
cm



cm

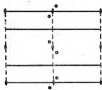


p2mm
a

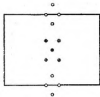


p2mm
b

Ф и г. 49 (продолжение).



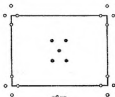
$p2mg$



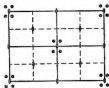
$p2mg$



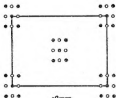
$p2gg$



$p2gg$



$c2mm$
 a



$c2mm$
 δ

Ф и г. 49 (продолжение).



$p4$



$p4$



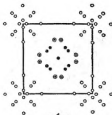
$p4mm$



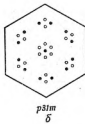
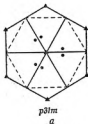
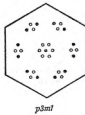
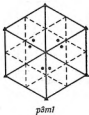
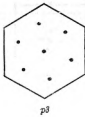
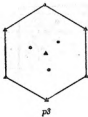
$p4mm$



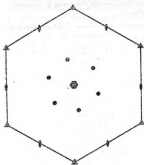
$p4gm$
 α



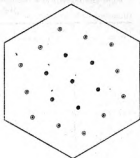
$p4gm$
 β



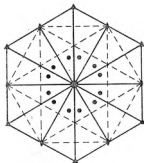
Ф и г. 49 (продолжение).



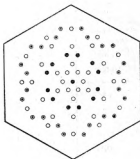
$p6$



$p6$



$p6mm$
 a



$p6mm$
 δ

Фиг. 49 (продолжение).

Таблица 7

Важнейшие характеристики векторных диаграмм, соответствующих 17 плоским группам симметрии

Плоская группа симметрии	Плоская группа соответствующей пентасоновской проекции	Соединяем сасалиты (см. фиг. 43)	Геометрические места сасалитов отклонения	Начало для сасалитов отклонения
$p1$	$p2$	—	—	—
$p2$		—	—	—
$p2m1$	$p2mm$	—	$x 0$	$0 0$
$py1$		—	$x \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0$
$p2mm$		—	$x 0 \quad 0 y$	$0 0$
$p2mg$		—	$x 0 \quad \frac{1}{2} y$	$\frac{1}{2} 0$
$p2gg$		—	$x \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} y$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$cm1$	$c2mm$	—	$x 0$	$0 0$
$c2mm$		—	$x 0 \quad 0 y$	$0 0$
$p4$	$p4$	2	—	—
$p4mm$	$p4mm$	2	$x 0 \quad x x$	$0 0$
$p4gm$		2	$x \frac{1}{2} \quad x x$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$
$p3$	$p6$	—	—	—
$p6$		3, 2	—	—
$p3m1$	$p6mm$	—	$x x$	$0 0$
$p31m$		—	$x 2 x$	$0 0$
$p6mm$		3, 2	$x 2 x \quad x x$	$0 0$

не могут быть различимы на основании «качественного» анализа их патерсоновских карт. Однако и они *могут* быть различены при помощи «количественного» анализа тех же карт (см. гл. 7).

Более подробный разбор патерсоновской симметрии мы откладываем до гл. 9.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫВОДА ХАРАКТЕРИСТИК ПАТЕРСОНОВСКИХ ПРОЕКЦИЙ

В предыдущих разделах характеристические особенности патерсоновских проекций для симметричных кристаллов выводились с помощью наглядного геометрического подхода. Но расположение — геометрические места — патерсоновских пиков (точек) для различных случаев симметрии можно находить и аналитически приемами, разработанными еще самим Патерсоном [1].

При аналитическом методе в случае любой симметрии мы прежде всего фиксируем положения всех эквивалентных атомов в некотором наборе: r_1, r_2, r_3, \dots с помощью координат этих атомов в элементарной ячейке; далее вычитаем координаты каждого атома из координат всех других атомов. Все возможные разности дадут компоненты векторов, соединяющих все пары атомов, т. е. координаты всех патерсоновских точек (пиков), создаваемых набором эквивалентных (связанных между собой симметрией) атомов. Наиболее систематическая процедура будет заключаться в размещении координат всех атомов, в начале столбцов квадратной матрицы и в начале строк той же матрицы. Вычитая теперь координаты, находящиеся в начале столбцов, из координат, находящихся в начале строк, получаем в клетках матрицы координаты межatomных векторов, порождаемых всеми парами эквивалентных атомов. В табл. 8 дана такая матрица для всех атомов набора (в общих положениях) плоской группы $p2mm$.

Таблица 8

Аналитический вывод симметричных патерсоновских точек (пиков) для проекции кристалла с симметрией $p2mm$

		r_1		r_2		r_3		r_4	
		x	y	\bar{x}	y	\bar{x}	\bar{y}	x	\bar{y}
r_1	$x y$	0	0	$2\bar{x}$	0	$2\bar{x}$	$2\bar{y}$	0	$2\bar{y}$
r_2	$\bar{x} y$	$2x$	0	0	0	0	$2\bar{y}$	$2x$	$2\bar{y}$
r_3	$\bar{x} \bar{y}$	$2x$	$2y$	0	$2y$	0	0	$2x$	0
r_4	$x \bar{y}$	0	$2y$	$2\bar{x}$	$2y$	$2\bar{x}$	0	0	0

На главной диагонали матрицы (табл. 8) сосредоточены четыре патерсоновских «вклада» в начальный пик. Некоторые другие пары координат также повторяются дважды, что удваивает вес соответ-

вующего пика. Собрав эти дублиеты, мы сможем охарактеризовать патерсоновские пики для нашей группы следующими данными:

Координаты	0, 0	2x, 0 2x̄, 0 0 2y, 0, 2ȳ	2x, 2y 2x̄, 2y 2x̄, 2y 2ȳ 2x̄
Беза	4	2	1

Преимущество аналитического метода в том, что он осуществляется автоматически, рутинными приемами. Его недостатки определяются тем, что результаты получаются, сортируются и распределяются в группы вслепую. И усилий понадобится меньше, и результаты будут более выразительны, если мы воспользуемся тот теоретический подход, который был развит в предыдущих разделах этой главы.

Назовем совокупность векторов, соединяющих все эквивалентные точки (атомы) симметрического набора с одной определенной точкой (атомом) этого набора, характеристическим лучком векторов. Из теоремы 1 следует, что повторение (размножение) этого лучка всеми операциями симметрии группы даст все связанные симметрией векторы на патерсоновской проекции-карте. Отсюда вытекает:

Т е о р е м а 6. *Точки (лики) на концах характеристического лучка составляют единицу узора (мотива) патерсоновской проекции-карты, из которой симметрия этой патерсоновской проекции воспроизводит полный набор связанных симметрией ликов (точек). Совершенно очевидно, что излишне находить координаты точек более чем для одного характеристического лучка.*

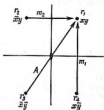
В табл. 8 представлены результаты нахождения координат всех симметрических векторов для группы $p2mm$. В табл. 9 даны результаты только для одного симметрического лучка. Как указано, при этом рассчитываются координаты только тех симметрических векторов, которые заканчиваются в некоторой одной выбранной

Таблица 9

Характеристический лучок патерсоновских векторов (ликов) для группы $p2mm$

	r_1			Вектор
	x	y		
$r_1 \quad xy$	0	0	$r_1 \cdot 1 = r_1$	идентичности
$r_2 \quad \bar{x}y$	2x	0	$r_2 \cdot m_1 = r_1$	отражения
$r_3 \quad \bar{x}\bar{y}$	2x	2y	$r_3 \cdot A = r_1$	поворота на 180°
$r_4 \quad xy$	0	2y	$r_4 \cdot m_2 = r_1$	отражения

нами точке (атоме) r_1 из эквивалентного набора их в кристалле. Все векторы этого пучка, соответственно данным табл. 9, показаны на фиг. 50. По теореме 1 каждый вектор в некотором симметрическом наборе представляет собой вектор смещения, соответствующий определенной симметрической операции, воздействовавшей на определенный атом. Набор векторов, заканчивающийся на атоме r_1 , соответствует таким образом той совокупности симметрических операций, которые приводят прочие атомы к совмещению с r_1 . В табл. 9 уравнения, показывающие, каким образом некоторая операция трансформирует некоторую точку (атом) r_n в точку (атом) r_1 , приведены непосредственно справа за координатами патерсоновского вектора (пика), и, кроме того (в крайнем справа столбце), даны «операционные» названия соответствующих векторов.



Фиг. 50.

В табл. 10–12 собраны соответствующие аналитические результаты для симметрических операций в группах $p3$, $p4$ и $p6$; эти результаты также иллюстрируются на фиг. 51–53. Табл. 12 и фиг. 53 демонстри-

Таблица 10

Характеристический пучок патерсоновских векторов (пиков) для группы $p3$

			r_1				Вектор	
			x	y				
r_1	x	y	0	0	$r_1 \cdot 1 = r_1$		идентичности	
r_2	$-y$	$x - y$	$x + y$	$-x + 2y$	$r_2 \cdot A^{-1} = r_1$		обратного (левого) поворота вокруг 3-ней оси	
r_3	$-x + y$	x	$2x - y$	$x + y$	$r_3 \cdot A = r_1$		поворота вокруг 3-ней оси	

Таблица 11

Характеристический пучок патерсоновских векторов (пиков) для группы $p6$

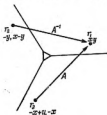
			r_1				Вектор	
			x	y				
r_1	x	y	0	0	$r_1 \cdot 1 = r_1$		идентичности	
r_2	$x - y$	x	y	$-x + y$	$r_2 \cdot A^{-1} = r_1$		обратного (левого) поворота вокруг 6-ной оси	
r_3	$-y$	$x - y$	$x + y$	$-x + 2y$	$r_3 \cdot A^{-1} = r_1$		обратного поворота вокруг 3-ней оси	
r_4	$-x$	$-y$	$2x$	$2y$	$r_4 \cdot A^2 = r_1$		поворота вокруг 2-ной оси	
r_5	$-x + y$	$-x$	$2x - y$	$x + y$	$r_5 \cdot A^2 = r_1$		поворота вокруг 3-ней оси	
r_6	y	$-x + y$	$x - y$	x	$r_6 \cdot A = r_1$		поворота вокруг 6-ной оси	

Таблица 12

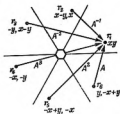
Характеристический пучок патерсоновских векторов (пиков) для группы $p4$

		r_1				Вектор
		x	y			
r_1	xy	0	0	$r_1 \cdot 1 = r_1$		идентичности
r_2	$\bar{y}x$	$x + y$	$-x + y$	$r_2 \cdot A^{-1} = r_1$		обратного поворота вокруг 4-ной оси
r_3	$\bar{x}\bar{y}$	$2x$	$2y$	$r_3 \cdot A^2 = r_1$		поворота вокруг 2-ной оси
r_4	$y\bar{x}$	$x - y$	$x + y$	$r_4 \cdot A = r_1$		поворота вокруг 4-ной оси

ругут возникновение степенного сателлита. Основной операцией в ячейке для группы $p4$ является A_{90° , т. е. поворот на 90° . Операция A_{180° это то же, что операция A_{90° , т. е. поворот на 180° . Таким образом, характеристическими ненулевыми патерсоновскими векторами для



Фиг. 51.



Фиг. 52.

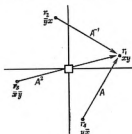
группы $p4$ будут два вектора (пика) вращения и один степенной сателлит с удвоенным весом.

Результаты расчетов симметрического набора патерсоновских векторов (пиков) для групп $p3$ (табл. 10, фиг. 51) и $p6$ (табл. 11, фиг. 52) помещены рядом, чтобы подчеркнуть роль наборов делителей в полном патерсоновском наборе векторов (пиков).

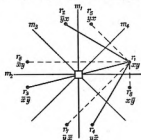
Теорема 7. Если две группы симметрии таковы, что одна из них является подгруппой другой или, наоборот, кратной ей, то и в патерсоновском симметре одна группа векторов будет входить как подгруппа в другой набор, либо будет для него кратной.

Эта теорема создает возможность строить таблицы патерсоновских векторов (пиков) с минимальными усилиями, поскольку в любую группу симметрии войдут патерсоновские векторы из всех ее подгрупп. В частности, если рассчитан характеристический пучок для

вида симметрии S , то для другого вида симметрии T , в который симметрия S входит как подгруппа, соответствующий характеристический пучок будет составлен из характеристического пучка для S плюс по одному вектору для каждой операции в T сверх тех, которые содержатся в S . Так, в плоскую группу $p4mm$ (фиг. 54) в качестве подгруппы входит $p4$ (фиг. 53), и потому в характеристический пучок



Фиг. 53.



Фиг. 54.

первой группы входит характеристический пучок группы $p4$ (выделенный сплошными линиями на фиг. 54) плюс по одному вектору для

Таблица 13

Характеристический пучок патерсоновских векторов (шпикс) для группы $p4mm$

		r_1			
		x	y	Вектор	
r_1	xy	0	0	$r_1 \cdot 1 = r_1$	идентичности
r_2	$\bar{y}x$	$x + y$	$\bar{x} + y$	$r_2 \cdot A^{-1} = r_1$	обратного поворота вокруг 4-ной оси
r_3	$\bar{x}\bar{y}$	$2x$	$2y$	$r_3 \cdot A^2 = r_1$	поворота вокруг 2-ной оси
r_4	$y\bar{x}$	$x - y$	$x + y$	$r_4 \cdot A = r_1$	поворота вокруг 4-ной оси
r_5	yx	$x - y$	$\bar{x} + y$	$r_5 \cdot m_1 = r_1$	отражения в диагональ- ной линии (плоскости)
r_6	$\bar{x}y$	$2x$	0	$r_6 \cdot m_1 = r_1$	отражения в координат- ной линии (плоскости)
r_7	$\bar{y}\bar{x}$	$x + y$	$x + y$	$r_7 \cdot m_2 = r_1$	отражения во второй диа- гональной линии (плос- кости)
r_8	$x\bar{y}$	0	$2y$	$r_8 \cdot m_2 = r_1$	отражения во второй ко- ординатной линии (плос- кости)

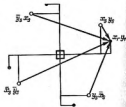
каждой добавочной (по сравнению с r_4) операции (они изображены на фиг. 54 прерывистыми линиями). Легко видеть, что каждая добавочная операция в этом случае является отражением. В табл. 13 дан список операций характеристического пучка, и действительно в нем мы находим все операции, вошедшие в табл. 12 (для группы r_4) плюс векторы, созданные каждой из четырех дополнительных операций отражения, которые входят в характеристический пучок для r_4 *plus* сверх операций r_4 .

Таблица, в которой представлены лишь векторы характеристического пучка, часто может быть ужата (сокращена) еще более, если

Таблица 14

Уплотненный (асимметричный)
характеристический пучок из патерсоновских
векторов для группы r_4

		r_1	
		x_r	y_r
a_1	$x_2 \ y_2$	$x_r - x_2$	$y_r - y_2$
a_2	$\bar{x}_2 \ \bar{y}_2$	$x_r + x_2$	$y_r - y_2$
a_3	$x_2 \ \bar{y}_2$	$x_r + x_2$	$y_r + y_2$
a_4	$\bar{x}_2 \ x_2$	$x_r - x_2$	$y_r + y_2$



Фиг. 55.

использовать симметрические зависимости внутри пучка. Так, например, на фиг. 53 мы видим, что векторы, представляющие операции A и A^{-1} , порождаются одним и тем же элементом симметрии, а именно 4-ной осью, воздействующей на r_1 . Поскольку при построении патерсоновского пространства мы для создания соответствующих векторов помещаем r_1 в начале, т. е. на 4-ной оси, то уже связанный с началом центр симметрии превратит $r_2 r_1$ в $r_4 r_1$. Таким образом, совершенно не существенно, поместим ли мы в характеристическом пучке фиг. 53 все три вектора $\vec{r_2 r_1}$, $\vec{r_3 r_1}$ и $\vec{r_4 r_1}$, или же «уплотним» пучок, соединив два вектора $\vec{r_2 r_1}$ и $\vec{r_4 r_1}$ в один с двойным весом. Подобный асимметричный пучок мы можем назвать *уплотненным*. Всякое уплотнение связано с симметрией внутри характеристического пучка и делает некоторые его векторы кратными. Поместив уплотненный пучок так, чтобы его центральная точка была в начале, мы с помощью симметрии получим все межатомные векторы в кристалле.

Совершенно такими же приемами можно найти положения и веса патерсоновских пиков, порождаемых парами неэквивалентных (т. е. не связанных симметрией) атомов в некоторой группе. При этом аналогии координаты атомов одного эквивалентного набора r_1, r_2, r_3, \dots выписываются в первой строке матрицы, а координаты атомов второго эквивалентного набора a_1, a_2, a_3, \dots в первом столбце той же

матрицы. Фиг. 55 и табл. 14 иллюстрируют эти операции для группы симметрии $p4$. Использование данных по парам из неэквивалентных атомов весьма существенно для разрешения тех неоднозначностей расшифровки патерсоновских синтезов, о которых речь будет далее в этой и следующей главах.

Для конкретных групп симметрии между характеристическими пучками из неэквивалентных векторов, с одной стороны, и пучками из эквивалентных векторов, с другой стороны, существует интересная взаимосвязь. Она легко устанавливается при сопоставлении фиг. 55 с пучком неэквивалентных векторов и фиг. 53 с пучком эквивалентных векторов. В последнем пучке мы видим векторы от z_2, z_3 и z_4 к z_1 . Вектор $z_1 z_1$, соответствующий операции идентичности, явно на графике не выделяется, поскольку это нулевой вектор. В отличие от этого в пучок неэквивалентных векторов, кроме векторов от z_2, z_3 и z_4 к z_1 , входит также и вектор от z_1 к z_1 . Таким образом, пучок из неэквивалентных векторов (порожденных парами атомов, не связанных симметрией) включает векторы, соответствующие каждому вектору из пучка эквивалентных векторов (пиков) плюс дополнительный вектор, отвечающий невидимому нулевому вектору в эквивалентном пучке, и следовательно, действительно каждому вектору в неэквивалентном пучке соответствует операция группы симметрии данного кристалла, и наоборот.

Эта интересная связь может быть выражена в аналитической форме. Исходим из пучка симметрических векторов для эквивалентных точек (пиков) z_1, z_2, z_3, z_4 . Тогда полный пучок этих векторов и связанная с каждым операция симметрии, включая идентичность, будет

$$\begin{aligned} \vec{z_1 z_1} & \text{ идентичность,} \\ \vec{z_2 z_1} & \text{ 4-ной поворот,} \\ \vec{z_3 z_1} & \text{ 2-ной поворот,} \\ \vec{z_4 z_1} & \text{ обратный 4-ной поворот.} \end{aligned}$$

Далее образуем неэквивалентные векторы, ведущие от точек эквивалентного набора z_1, z_2, z_3 и z_4 к z_1 :

$$\begin{aligned} \vec{z_1 z_1} &= \vec{z_1 z_1} + \vec{z_1 z_1} = \text{идентичность} + \vec{z_1 z_1}, \\ \vec{z_2 z_1} &= \vec{z_2 z_1} + \vec{z_1 z_1} = \text{4-ной поворот} + \vec{z_1 z_1}, \\ \vec{z_3 z_1} &= \vec{z_3 z_1} + \vec{z_1 z_1} = \text{2-ной поворот} + \vec{z_1 z_1}, \\ \vec{z_4 z_1} &= \vec{z_4 z_1} + \vec{z_1 z_1} = \text{обратный 4-ной поворот} + \vec{z_1 z_1}. \end{aligned} \quad (6.36)$$

Этот простой анализ избавляет нас от особых доказательств двух следующих теорем:

Теорема 8. В пучке из неэквивалентных (не связанных симметрией) векторов каждый вектор может быть разложен на эквивалент-

ную компоненту (вектор между атомами, связанными симметрией) плюс неэквивалентная компонента (вектор между атомами, не связанными симметрией). Все неэквивалентные компоненты в каждом пучке тождественно равны друг другу.

Теорема 9. Симметрическими компонентами в пучке неэквивалентных векторов являются все векторы соответствующего пучка эквивалентных векторов. Таким образом, имеем место одно-однозначное соответствие между набором неэквивалентных векторов и всеми операциями группы симметрии кристалла.

На основании этого одно-однозначного соответствия между неэквивалентными векторами некоторого пучка и операциями группы симметрии удобно называть каждый вектор, даже неэквивалентного (несимметрического) типа по его симметрической компоненте.

Таблица 15

Определение координат всех интерферометрических векторов (линов) для плоских групп p -фазы и r -фазы

Типичная группа	Операции группы	Эквивалентные точки, содержащиеся при воздействии той операции на точку x, y	Симметрические компоненты неэквивалентных векторов, входящих в пучок α_1, α_2	Компоненты эквивалентных векторов, т. е. при $x_1 = x_2$ $y_1 = y_2$
4 mm	1	$x \quad y$	$x_1 - x_2 \quad y_1 - y_2$	0 0
	4	$y \quad x$	$x_1 - y_2 \quad y_1 + x_2$	$x - y \quad x + y$
	$4^2 = 2$	$\bar{x} \quad \bar{y}$	$x_1 + x_2 \quad y_1 + y_2$	$2x \quad 2y$
	4^{-1}	$y \quad x$	$x_1 + y_2 \quad y_1 - x_2$	$x + y \quad -x + y$
	$m \alpha_1$	$\bar{x} \quad \bar{y}$	$x_1 + x_2 \quad y_1 - y_2$	$2x \quad 0$
	$m \alpha_2$	$x \quad \bar{y}$	$x_1 - x_2 \quad y_1 + y_2$	0 $2y$
	$m [11]$	$y \quad x$	$x_1 - y_2 \quad y_1 - x_2$	$x - y \quad -x + y$
	$m [1\bar{1}]$	$y \quad \bar{x}$	$x_1 + y_2 \quad y_1 + x_2$	$x + y \quad x + y$
6 mm	1	$x \quad y$	$x_1 - x_2 \quad y_1 - y_2$	0 0
	6	$y \quad -x + y$	$x_1 - y_2 \quad y_1 + x_2 - y_2$	$x - y \quad x$
	$6^2 = 3$	$-x + y \quad -x$	$x_1 + x_2 - y_2 \quad y_1 + x_2$	$2x - y \quad x + y$
	$6^3 = 2$	$-x \quad -y$	$x_1 + x_2 \quad y_1 + y_2$	$2x \quad 2y$
	$6^{-2} = 3^{-1}$	$-y \quad x - y$	$x_1 + y_2 \quad y_1 - x_2 + y_2$	$x + y \quad -x + 2y$
	6^{-1}	$x - y \quad x$	$x_1 - x_2 + y_2 \quad y_1 - x_2$	$y \quad -x + y$
	$m \alpha_1$	$-x + y \quad y$	$x_1 + x_2 - y_2 \quad y_1 - y_2$	$2x - y \quad 0$
	$m \alpha_2$	$x \quad x - y$	$x_1 - x_2 \quad y_1 - x_2 + y_2$	0 $-x + 2y$
	$m \alpha_3 = [\bar{1}\bar{1}]$	$-y \quad -x$	$x_1 + y_2 \quad y_1 + x_2$	$x + y \quad x + y$
	$m [12]$	$x - y \quad -x$	$x_1 - x_2 + y_2 \quad y_1 + x_2$	$y \quad x + y$
	$m [\bar{2}1]$	$-x \quad -x + y$	$x_1 + x_2 \quad y_1 + x_2 - y_2$	$2x \quad x$
	$m [1\bar{1}]$	$y \quad x$	$x_1 - y_2 \quad y_1 - x_2$	$x - y \quad -x + y$

Это соотношение между пучками из неэквивалентных векторов и пучками из эквивалентных упрощает систематический расчет координат патерсоновских пиков. Если для некоторого определенного вида симметрии требуется вычислить координаты всех неэквивалентных и эквивалентных векторов (т. е. несимметрических и симметрических), то простейшим приемом будет нахождение координат пучка неэквивалентных векторов. Координаты пучка симметрических векторов получаются затем весьма просто путем вычитания из первых несимметрической компоненты, которая, как мы видели, остается постоянной для каждого пучка неэквивалентных векторов; тем самым вопрос нахождения координат всех векторов данной группы симметрии оказывается исчерпанным.

Практически процесс начинается с установления координат эквивалентных точек (атомов) в проекции $\rho(xy)$, для чего координаты начальной точки (атома) в x, y, z (в трех измерениях) подвергаются воздействию всех операций группы симметрии. Вычтя эти координаты из x, y, z , мы получим аналитические выражения для координат всех векторов в одном пучке неэквивалентных векторов, а также их операционные названия. Это будут координаты патерсоновского набора от всех x, y, z к одному x, y, z . Чтобы получить координаты эквивалентного вектора (вектора между двумя атомами, связанными симметрией) для какой-либо операции симметрии, мы из координат соответствующего неэквивалентного вектора вычитаем координаты его постоянной асимметричной компоненты. Иначе говоря, мы в (6.36) делаем $a_1 g_1$ нулевым вектором, т. е. полагаем $x, y, z - x, y, z$ в выражении для координат соответствующего неэквивалентного вектора. Тем самым мы заставляем каждый вектор в пучке неэквивалентных векторов вырождаться в соответствующий (связанный с одной и той же операцией симметрии, см. выше) вектор из пучка эквивалентных векторов. Таким образом, мы сразу приходим к координатам не только всего пучка неэквивалентных (несимметрических) векторов, но и к несокращенному (неуплотненному) пучку эквивалентных векторов.

Только что изложенными приемами можно весьма быстро составить таблицы всех патерсоновских точек (пиков), исходя из набора эквивалентных атомов в проекции кристалла (т. е. в проекции электронной плотности с любой группой симметрии). Теоремы 3 и 7 делают излишними эти расчеты для всех 17 плоских групп. Сначала мы можем (просто на чертеже) векторы 10 плоских точечных групп распространить на изогональные плоские группы по теореме 3. Далее учтем, что точечные группы $4mm$ и $6mm$ включают в себя все остальные точечные группы как подгруппы, иначе говоря, векторы любой точечной группы могут быть получены из векторов групп $4mm$ и $6mm$ (см. таблицу 15). Используя попеременно теоремы 7 и 3, мы, таким образом, получаем координаты векторов (пиков) для всех плоских групп, исходя из рассчитанных для $4mm$ и $6mm$. Найденные с помощью этих приемов координаты патерсоновских точек (пиков) для всех плоских групп представлены в табл. 16. Подобными

Плоская группа пространственной симметрии	Сопоставляющая интересионная группа	Эквивалентные			
		линии проекции вокруг расчетных осей			
		2	3	4	5
		$2x \ 2y$	$2x-y \ x+y$	$x-y \ x+y$	$x-y \ x$ (или $x \ y$)
$p6mm$	$p6mm$	$Z^6 \ 2x \ 2y$	$2Z^6 \ 2x-y \ x+y$		$2Z^6 \ x-y \ x$
$p3m1$		$Z^3 \ 2x \ 2y$	$Z^3 \ 2x-y \ x+y$		
$p31m$		$Z^3 \ 2x \ 2y$	$Z^3 \ 2x-y \ x+y$		
$p6$	$p6$	$Z^6 \ 2x \ 2y$	$2Z^6 \ 2x-y \ x+y$		$2Z^6 \ x-y \ x$
$p3$		$Z^3 \ 2x \ 2y$	$Z^3 \ 2x-y \ x+y$		
$p4mm$	$p4mm$	$Z^4 \ 2x \ 2y$		$2Z^4 \ x-y \ x+y$	
$p4gm$		$Z^4 \ 2x \ 2y$		$2Z^4 \ x-y \ x+y$	
$p4$	$p4$	$Z^4 \ 2x \ 2y$		$2Z^4 \ x-y \ x+y$	
$p2mm$	$p2mm$	$Z^2 \ 2x \ 2y$			
$p2mg$		$Z^2 \ 2x \ 2y$			
$p2gg$		$Z^2 \ 2x \ 2y$			
$p1m1$					
$p1g1$					
$c2mm$	$c2mm$	$Z^2 \ 2x \ 2y$			
$c1m1$					
$p2$	$p2$	$Z^2 \ 2x \ 2y$			
$p1$					

(продолжение) для 17 плоских групп

точки (линии) и их весовые множители					
линии отражения					
$m_1 \parallel a_1$	$m_2 \parallel a_1$	$m_3 \parallel a_2$	$m_4 \parallel [12]$	$m_5 \parallel [\bar{2}1]$	$m_6 \parallel [1\bar{1}]$
$2x-y \neq 0$	$0 \quad -x+2y$	$x+y \quad x+y$	$y \quad 2y$	$2x \quad x$	$x-y \quad -x+y$
$22^2 \quad 2x-y \neq 0$	$0 \quad -x+2y$	$x+y \quad x+y$	$y \quad 2y$	$2x \quad x$	$x-y \quad -x+y$
$2^2 \quad 2x-y \neq 0$	$0 \quad -x+2y$	$x+y \quad x+y$			
2^2			$y \quad 2y$	$2x \quad x$	$x-y \quad -x+y$
$m_1 \parallel a_1$	$m_2 \parallel a_2, \beta$	$m_3 \parallel [11]$	$m_4 \parallel [\bar{1}\bar{1}]$		
$2x \neq 0$	$0 \quad 2y$	$x-y \quad -x+y$	$x+y \quad x+y$		
$22^2 \quad 2x \neq 0$	$0 \quad 2y$	$x-y \quad -x+y$	$x+y \quad x+y$		
$22^2 \quad 2x \neq 0 + \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 \quad 2y + \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$x-y \quad -x+y + \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$x+y \quad x+y + \frac{1}{2} \frac{1}{2}$		
$22^2 \quad 2x \neq 0$	$0 \quad 2y$				
$22^2 \quad 2x \neq 0 + \frac{1}{2} \frac{0}{2}$	$0 \quad 2y + \frac{1}{2} \frac{0}{2}$				
$22^2 \quad 2x \neq 0 + \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 \quad 2y + \frac{1}{2} \frac{1}{2}$				
$2^2 \quad 2x \neq 0$					
$2^2 \quad 2x \neq 0 + \frac{1}{2} \frac{0}{2}$					
$22^2 \quad 2x \neq 0$	$0 \quad 2y$				
$2^2 \quad 2x \neq 0$					

Плюмин группы проксимы экваториальной плотности	Неэквивалентные				
	линия вращения вокруг различных осей				
	1	2	3	4	5
	$x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$	$x_r + x_a - y_a \quad y_r + x_a$	$x_r - x_a \quad y_r + x_a$	$x_r - y_a \quad y_a + x_a - y_a$
$p6mm$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$	$x_r + x_a - y_a \quad y_r + x_a$		$x_r - y_a \quad y_a + x_a - y_a$
$p3ml$	$Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$		$x_r + x_a - y_a \quad y_r + x_a$		
$p31m$	$Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$		$x_r + x_a - y_a \quad y_r + x_a$		
$p6$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$	$x_r + x_a - y_a \quad y_r + x_a$		$x_r - y_a \quad y_a + x_a - y_a$
$p3$	$Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$		$x_r + x_a - y_a \quad y_r + x_a$		
$p4mm$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$		$x_r - x_a \quad y_r + x_a$	
$p4gm$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$		$x_r - x_a \quad y_r + x_a$	
$p4$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$		$x_r - x_a \quad y_r + x_a$	
$p2mm$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$			
$p2mg$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$			
$p2gg$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$			
$p1ml$	$Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$				
$p1gl$	$Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$				
$c2mm$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$			
$c1ml$	$Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$				
$p2$	$2Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$	$x_r + x_a \quad y_r + y_a$			
$p1$	$Z_r Z_a \quad x_r - x_a \quad y_r - y_a$				

ТОЧКИ (ОБЪЕМ) И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ МНОЖИТЕЛИ

линия отсечения

$m_1 a_1$	$m_2 a_2$	$m_3 a_3$	$m_4 [12]$	$m_5 [21]$	$m_6 [\bar{1}\bar{1}]$
$x_1+x_2-y_1$ y_1-y_2	x_1-x_2 $y_1-x_2+y_1$	x_1+x_2 y_1+x_2	$x_1-x_2+y_1$ y_1+y_2	x_1+x_2 $y_1+x_2-y_1$	x_1-y_1 y_1-x_2
$x_2+y_2-y_1$ y_1-y_2	x_1-x_2 $y_1-x_2+y_1$	x_1+x_2 y_1+x_2	$x_1-x_2+y_1$ y_1+y_2	x_1+x_2 $y_1+x_2-y_1$	x_1-y_1 y_1-x_2
$x_1+y_2-y_1$ y_1-y_1	x_1-x_2 $y_1-x_2+y_1$	x_1+x_2 y_1+x_2	$x_1-x_2+y_1$ y_1+y_2	x_1+x_2 $y_1+x_2-y_1$	x_1-y_1 y_1-x_2
			$x_1-x_2+y_1$ y_1+y_2	x_1+x_2 $y_1+x_2-y_1$	x_1-y_1 y_1-x_2
$m_1 a_1$	$m_2 a_1, b$	$m_3 [11]$	$m_4 [\bar{1}\bar{1}]$		
x_1+x_2 y_1-y_2	x_1-x_2 y_1+y_2	x_1-y_1 y_1-x_2	x_1+y_1 y_1+x_2		
x_1+x_2 y_1-y_2	x_1-x_2 y_1+y_2	x_1-y_1 y_1-x_2	x_1+y_1 y_1+x_2		
x_1+x_2 $y_1-y_2+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	x_1-x_2 $y_1+y_2+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	x_1-y_1 $y_1-x_2+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$x_1+y_1+x_2+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$		
x_1+x_2 y_1+y_2	x_1-x_2 y_1+y_2				
x_1+x_2 $y_1-y_2+\frac{1}{2}$ 0	x_1-x_2 $y_1+y_2+\frac{1}{2}$ 0				
x_1+x_2 $y_1-y_2+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	x_1-x_2 $y_1+y_2+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$				
x_1+x_2 y_1-y_2					
x_1+x_2 $y_1-y_2+\frac{1}{2}$ 0					
x_1+x_2 y_1-y_2	x_1-x_2 y_1+y_2				
x_1+x_2 y_1-y_2					

приемами могут быть рассчитаны и собраны в таблицы патерсоновские точки (их координаты), и для любой трехмерной пространственной группы.

ПРИЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ ПАТЕРСОНОВСКИХ ПРОЕКЦИЙ К АНАЛИЗУ КРИСТАЛЛОВ С ТЯЖЕЛЫМИ АТОМАМИ

Развитая в этой главе теория патерсоновских проекций находит непосредственное и прямое применение при анализе кристаллов, в проекции ячейки которых имеется набор эквивалентных (связанных симметрией) тяжелых (с большим атомным весом) атомов. В подобных случаях межатомные векторы (соответствующие пики), создаваемые парами тяжелых атомов, определяют все основные черты патерсоновской проекции, и в первом приближении можно считать патерсоновские пики, определяющиеся другими парами атомов, пиками, создающими сравнительно невысокий фон, которым в начале анализа можно пренебречь.

Фундаментальным результатом теории, излагаемой в этой главе, является то, что в условиях надлежащей симметрии выделение того или иного пика как пика вращения может быть проверено и фиксировано с помощью его спутников. Если в проекции имеются отражающие элементы симметрии, то каждый пик вращения идентифицируется как таковой соответствующими спутниками отражения. Идентифицированный же пик вращения определяет координаты базисного атома из набора эквивалентных атомов.

Методику такого определения мы иллюстрируем на примере установления координат атомов брома в органической структуре диглицингидробромида. Структура ромбическая с пространственной группой $P2_12_12_1$ и со следующими размерами ячейки:

$$a = 8,21 \text{ \AA},$$

$$b = 18,42 \text{ \AA},$$

$$c = 5,40 \text{ \AA}.$$

В этой ячейке 4 молекулы $C_4H_{12}BrN_4O_4$.

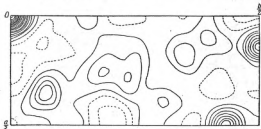
Проекцией, наиболее удобной для расшифровки, будет та, которая имеет наибольшую площадь, поскольку в ней будет наилучшее разрешение пиков¹. В данном случае это будет проекция $\rho(x\ y)$ вдоль оси c и соответствующая патерсоновская проекция $P(x\ y)$. Необходимые данные для этой проекции даются рефlekсами типа $h\ k\ 0$, которые все могут быть получены из одной всейсенбергограммы.

В диглицингидробромиде атом Br с 35 электронами играет роль тяжелого атома по сравнению с атомами C, N и O соответственно с 6,

¹ Непонятно, почему Бюргер написал столь витиеватую фразу, вместо того чтобы просто сказать, что в проекции по кратчайшему направлению c , очевидно, можно ожидать наименьшее число перекрытий. — *Прим. ред.*

7 и 8 электронами. Поскольку в группе $P2_12_12_1$ частных положений нет, то 4 атома Вг должны занимать четыре позиции общего типа. Группа $P2_12_12_1$ в проекции вдоль оси c даст ячейку, плоская группа симметрии которой $p2gg$ имеет также четырехкратные положения общего типа; в одной из таких четверок размещаются 4 атома Вг. Соответствующая патерсоновская проекция приводится на фиг. 56.

На фиг. 56, помимо обычного весьма высокого начального пика, имеется два также очень высоких пика на средних линиях проекции, а именно в $x = \frac{1}{2}$ и в $y = \frac{1}{2}$. Еще ряд менее выступающих пиков мы видим



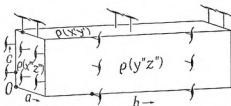
Фиг. 56. Патерсоновская проекция $P(x, y)$ для структуры диглицид-гидробромада.

По Кюргеру, Барте и Хану [3].

в остальных областях ячейки. Если симметрия ячейки установлена правильно, то из ранее приведенной фиг. 43, *в* следует, что на патерсоновской проекции с плоской группой симметрии $p2gg$ должны выступить начальный пик с весом 4, пик вращения с весом 1 и два пика отражения с весом 2 на линиях $x = \frac{1}{2}$ и $y = \frac{1}{2}$ (т. е. с координатами $\frac{1}{2}y$ и $x\frac{1}{2}$). Таким образом, очевидно, что два крупных пика $x\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}y$ являются ожидаемыми пиками отражения. Эти пика отражения требуют, чтобы им соответствовал пик вращения с половинным весом в общем положении согласно схеме на фиг. 43, *в*. Таким пиком, очевидно, будет пик с координатами $\sim \frac{21}{40}$, $\sim \frac{4}{40}$; отсюда легко заключить, что координаты x, y базисного атома Вг из четверного их набора будут $\frac{19}{40}$, $\frac{2}{40}$ в отношении одной из 2-ных осей (точек) в проекции электронной плотности вдоль оси c . Координаты x, y атомов Вг остаются теми же и в трехмерной ячейке с симметрией $P2_12_12_1$, опять в отношении одной из винтовых осей 2_1 , параллельных оси c пространственной группы.

Здесь мы сталкиваемся с затруднением при интерпретации патерсоновских проекций от симметричных кристаллов. Начала на различ-

ных проекциях не всегда являются проекциями фиксированного (в таблицах) начала в трехмерной ячейке. В частности, диглицингидробромид принадлежит к группе $P2_12_12_1$, которая в проекциях на каждый пинакOID (100), (010) и (001) дает плоскую группу $p2gg$. Соотношения между трехмерной ячейкой $P2_12_12_1$ и ее тремя плоскими проекциями иллюстрируются фиг. 57. Мы только что видели, что при интерпретации каждой проекции (все они характеризуются плоской группой $p2gg$) удобно относить их к началу на 2-ной оси (точке), которая является проекцией винтовой оси из группы $P2_12_12_1$. Но в этой трехмерной группе винтовые оси не пересекаются, и обычно



Фиг. 57. Стандартное начало в пространственной группе $P2_12_12_1$ и обычно выбираемые начала в трех проекциях этой группы на пинакоиды (100), (010) и (001).

Четыре различных начала помечены черными кружками.

По Бертрану, Бария и Хану [5].

в ней начало берется в точке, которая находится посередине между каждой из трех параллельных пар 2_1^1 .

Чтобы согласовать эти разные начала, будем основными считать координаты $x y z$ в трехмерной ячейке со стандартным (Интернациональные Таблицы) началом. Координаты же на проекциях, отнесенные к началу на соответствующей 2-ной оси (точке), будут

$$\begin{aligned} y' z' & \text{ для проекции (100),} \\ x'' z'' & \text{ для проекции (010),} \\ x''' y''' & \text{ для проекции (001).} \end{aligned}$$

Тогда для перехода от координат в ячейке $P2_12_12_1$ к координатам в проекциях и обратно получаем формулы, указанные в табл. 17.

Координаты атомов Br, установленные по трем патерсоновским проекциям для диглицингидробромид, указаны в первых трех столбцах табл. 18. Используя формулы перехода из правой половины

¹ Сравни Н. В. Белов, Классический метод вывода пространственных групп симметрии, Труды Института кристаллографии, вып. 6, 25—62 (1951). — Прим. ред.

Таблица 17

Прямые и обратные формулы перехода от координат в ячейке для пространственной группы $P2_12_12_1$ с началом в точке посередине между парами винтовых осей любого направления к координатам на проекциях указанной группы на (100), (010) и (001), в которых за начала взяты точки выхода винтовых осей

От координат в трехмерной ячейке к координатам на проекции	От координат на проекции к координатам в трехмерной ячейке
$g(y' z')$ от $g(x y z)$ $y' = y - \frac{1}{4}; z' = z$ $g(x'' z'')$ от $g(x y z)$ $z'' = z - \frac{1}{4}; x'' = x$ $g(x''' y''')$ от $g(x y z)$ $x''' = x - \frac{1}{4}; y''' = y$	$g(x y z)$ от $g(y' z')$ $y = y' + \frac{1}{4}; z = z'$ $g(x y z)$ от $g(x'' z'')$ $z = z'' + \frac{1}{4}; x = x''$ $g(x y z)$ от $g(x''' y''')$ $x = x''' + \frac{1}{4}; y = y'''$

табл. 17, мы легко переводим их в координаты для трехмерной ячейки со стандартным началом. Последние приведены в правом крайнем столбце табл. 18.

Таблица 18

Координаты атомов Hg в дигалцигидробромиде

	Относительно к началу на 2-ной оси			Относительно к стандартному началу в трехмерной группе $P 2_1 2_1 2_1$
	$g(y' z')$	$g(x'' z'')$	$g(x''' y''')$	
x		0,428	0,178	0,428
y	0,785		0,035	0,035
z	0,833	0,583		0,833

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАТЕРСОНОВСКИХ ПРОЕКЦИЙ В СТРУКТУРАХ С НЕСКОЛЬКИМИ НАБОРАМИ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ АТОМОВ

Затруднения общего порядка. В предыдущем разделе объектом нашего рассмотрения была сравнительно несложная структура, в которой мощные линии в патерсоновских проекциях создавались одним сортом атомов, одним набором, связанным симметрией. В более общем и частном случае топография патерсоновской проекции определяется несколькими различными наборами эквивалентных атомов, и это создает затруднения различного рода.

Начнем с того, что если в проектируемой ячейке кристалла имеется n атомов, то в соответствующей патерсоновской проекции будет n^2

пиков (большинство которых сливается попарно, если ось (точка) симметрии на проекции четного порядка). Когда n велико, то, даже если эти n атомов ячейки хорошо разрешаются в проекции кристалла, число n^2 пиков на той же площади в патерсоновской проекции слишком велико для разрешения, и они создают слишком сложную топографию с высоким фоном. Как правило, подобные усложненные патерсоновские проекции не могут быть расшифрованы простыми методами (см., однако, гл. 10, посвященную специальным функциям, выделяющим из патерсоновского синтеза кристаллический мотив).

При расшифровке более сложных патерсоновских проекций обычная ошибка — это считать, что самые мощные пики являются ключевыми. Почти всегда это неверно по двум причинам. Прежде всего потому, что в патерсоновских проекциях ячеек со сравнительно небольшими длинами осей обычно самые мощные пики возникают в результате случайного взаимного наложения нескольких пиков, создаваемых близкими по величине и направлению межатомными векторами. Это в особенности ярко проявляется в органических кристаллах, в состав которых входят радикалы, вроде бензольных колец, с почти точно равными межатомными векторами, и то же характерно для кристаллов со сверхструктурами и субструктурами. Если подобных случайных перекрытий нет, то всегда нужно иметь в виду весьма важный факт, что наиболее мощными, если исключить начальный пик, будут уже отмечавшиеся пики с удвоенным весом — сателлиты, — тогда как максимальные сведения мы получаем из пиков «вращения», обладающих одинарным весом в проекциях с осями (точками) 2-го порядка. Чтобы избежать этих ловушек, необходимо прокалибровать все патерсоновские пики, которые мы ожидаем от разных пар атомов в анализируемой проекции.

Калибровка патерсоновских пиков. Всякий патерсоновский синтез (как двумерный, так и трехмерный) содержит в себе внутренний стандарт, который позволяет прокалибровать его пики и даже произвести их оценку в абсолютной шкале. Использование этих внутренних стандартов для оценки мощности пиков оказывается и самым практичным.

Исходным моментом для такой калибровки является положение, что объем патерсоновского пика есть число электронов в «квадратизированном атоме» (гл. 2), каким является всякий пик. Таким образом, объем патерсоновского пика, создаваемого парой атомов i и j , должен быть равен $Z_i Z_j$, где Z — число электронов в атоме. Пик в начале всегда (много) кратный и отвечает объему $\sum_j Z_j^2$, т. е.

$$\begin{aligned} V_{ij} &= Z_i Z_j, \\ V_{\text{нар.}} &= \sum_j Z_j^2. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Отсюда следует

$$\frac{V_{ij}}{V_{\text{нар.}}} = \frac{Z_i Z_j}{\sum_j Z_j^2}. \quad (6.38)$$

Мы видим, что независимо от того, в какой шкале измерять мощность пиков, объем любого из них, созданного атомами i и j , выражается вполне определенной дробью от объема начального пика.

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{\sum_j Z_j^2} V_{\text{нач.}} \quad (6.39)$$

Измерить объем пика — задача нелегкая, и обычной аппроксимацией является допущение, что он пропорционален высоте:

$$H \approx KV, \quad (6.40)$$

и соответственно вместо (6.39) используем

$$H_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{\sum_j Z_j^2} H_{\text{нач.}} \quad (6.41)$$

Перед попыткой интерпретировать патерсоновский синтез чрезвычайно полезно составить, согласно (6.41), таблицу ожидаемых высот пиков для всех возможных пар атомов. Сделав это, мы обычно сразу убеждаемся, что наиболее мощные пики будут кратными и бесполезными для интерпретации синтеза. Если ячейка достаточно велика, то мы часто находим, что ожидаемая высота ключевого пика, соответствующего повороту вокруг 2-ной оси (точки), оказывается того же порядка, как и средняя высота фона. Подобные патерсоновские синтезы нужно считать нерасшифровываемыми¹.

Корреляция пиков. Если патерсоновская проекция не слишком сложна для интерпретации, то проще всего будет найти пик надлегающей высоты, который можно было бы считать пиком вращения [т. е. эта высота должна быть $Z_i Z_j$ для пика, определяющегося атомами, связанными 2-ной осью (точкой)], и далее подтвердить его природу как пика вращения с помощью спутников в соответствии с требованиями симметрии. Так, положим, что мы имеем дело с одной из плоских групп, изогональных точечной группе $2mm$. В наиболее общем случае в кристалле присутствует несколько сортов атомов, которые занимают, например, общие положения; тогда каждый набор атомов одного и того же сорта создает свой набор пиков вращения плюс наборы спутничных пиков. К этой

¹ Бюргер, который в своей практической деятельности любил заниматься расшифровкой очень сложных минералов (турмалин, нефелин, волластонит, см. гл. 7), здесь, по нашему мнению, чрезвычайно стеснял краски. В советской литературе весьма большой популярностью пользуется правило троих, которое выражает соотношение между неэквивалентными и эквивалентными пиками вращения (двойного поворота) в наиболее простой форме и которое весьма помогло находить ключевые пики в таких структурах, как волластонит, родонит и др. (Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН СССР, 106, №3, 462 (1956). Хотя эта глава посвящена только проекциям, однако следует напомнить (как это делает Бюргер в иных местах своей книги), что даже в очень сложных структурах неоценимую помощь оказывает трехмерный патерсоновский синтез. — *Врем. ред.*

основной для нас картины добавляются пики, порождаемые парами атомов из разных наборов, т. е. парами из не связанных симметрией атомов. Эти последние пики, как правило, попадают в общие положения патерсоновских карт и тем самым подобны пикам вращения, но могут быть отличены от них, поскольку «несимметрические» пики (от пар атомов, не связанных симметрией) не имеют сателлитов, как это подробно разобрано в предыдущих разделах. Это дает нам метод нахождения положений атомов в симметричных кристаллических структурах не слишком большой сложности. Мы испытываем те патерсоновские пики, которые, находясь в общем положении, обладают и надлежащей высотой. Они должны сопровождаться сателлитными пиками надлежащей высоты. При отсутствии последних испытуемый пик отбрасывается, как созданный парой неэквивалентных атомов. Наоборот, наличие сателлитных пиков надлежащей высоты и в надлежащих позициях идентифицирует отобранный пик как пик вращения. В этом случае мы легко устанавливаем координаты всех атомов одного из эквивалентных наборов в отношении поворотной оси с помощью ранее выведенных соотношений (для данной симметрии) между координатами атомов набора и ему соответствующими патерсоновскими пиками вращения.

Неоднозначность (n -смысленность). Рекомендованные в предыдущем разделе приемы анализа патерсоновских проекций от симметричных кристаллов не учитывали в явной форме той неприятной неоднозначности (n -смысленности), которая характерна для таких кристаллов. Как общее правило, в плоской группе имеется несколько наборов осей (точек), не связанных между собой трансляциями (трансляционно не эквивалентных)¹. Только что указанные приемы дают нам координаты некоторого атома A в отношении одного из этих наборов осей (точек) и точно так же дают нам координаты некоторого другого атома B в отношении одного из наборов осей, но не обязательно относительно того же самого. По другому выразить эту неоднозначность можно, если сказать, что патерсоновские пики вращения дают нам координаты атома в отношении одной из осей (точек) вращения, но в самом пике вращения нет указания, к какой оси из набора он принадлежит (какой он порожден).

Более подробному рассмотрению этого рода неоднозначностей (4-, 3-, 2-смысленности) посвящен раздел следующей главы. Здесь мы только заметим, что подобная неоднозначность (n -смысленность) может быть разрешена анализом пиков, порожденных парами неэквивалентных (не связанных симметрией) атомов. Укажем, что подробно разбираемые в гл. 10 методы с функциями — проявителями структуры дают автоматическое разрешение неоднозначностей

¹ Как указывалось выше, вдоль каждого особого осевого направления моноклинной или ромбической решетки таких наборов может быть до четырех, три набора (до трех) в тригональных группах, два (до двух) в тетрагональных и только один в гексагональных. — *Прим. ред.*

(n -смысленностей), поскольку они основываются на использовании «несимметрических» пиков, создаваемых парами неэквивалентных атомов.

СИЛЕНОВСКИЕ СЕЧЕНИЯ

Силлен [6—15] в ряде работ пытался обосновать метод нахождения положений атомов, исходя исключительно из спутников отражения. Основные достоинства этого метода в удобстве и простоте расчетов, но велико и число его пороков, на разборе которых мы остановимся далее.

Из предыдущих разделов достаточно четко следует, что спутники отражения сосредотачиваются на небольшом числе специальных линий в патерсоновской ячейке. Так в семи плоских группах, изогональных точечным группам m и $2mm$, все спутники попадают на четыре линии с координатами $x0$, $x\frac{1}{2}$, $0y$ и $\frac{1}{2}y$ (см. табл. 7). Это позволяет находить все спутники с помощью одномерных патерсоновских синтезов $P(x0)$, $P(x\frac{1}{2})$, $P(0y)$ и $P(\frac{1}{2}y)$, расчет которых весьма прост и сводится к одноступенчатому суммированию штрихов Биверса—Липсона или Патерсона—Тунелла. Соответствующими упрощенными формами Фурье будут

$$P(x0) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k |F_{hko}|^2 \cos 2\pi(hx + k0), \quad (6.42)$$

$$P(x0) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k |F_{hko}|^2 \cos 2\pi hx. \quad (6.43)$$

Осуществив элементарное (числовое) суммирование $\sum_k |F_{hko}|^2$ и обозначив его результат в виде

$$\sum_k |F_{hko}|^2 = C_{h,0}, \quad (6.44)$$

мы придадим (6.43) строго одномерную форму

$$P(x0) = \frac{1}{S} \sum_h C_{h,0} \cos 2\pi hx. \quad (6.45)$$

Прочими используемыми в методе Силлена одномерными синтезами будут:

$$P\left(x\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{S} \sum_h C_{h,\frac{1}{2}} \cos 2\pi hx, \quad (6.46)$$

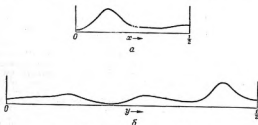
$$P(0y) = \frac{1}{S} \sum_h C_{0,h} \cos 2\pi ky, \quad (6.47)$$

$$P\left(\frac{1}{2}y\right) = \frac{1}{S} \sum_h C_{\frac{1}{2},h} \cos 2\pi ky. \quad (6.48)$$

Здесь начальными чисто арифметическими суммами, определяющими коэффициенты, будут

$$\begin{aligned} C_{h,0} &= \sum_k |F_{hks}|^2, \\ C_{h,1} &= \sum_k (-1)^k |F_{hks}|^2, \\ C_{h,2} &= \sum_k |F_{hks}|^2, \\ C_{\frac{1}{2},k} &= \sum_h (-1)^h |F_{hks}|^2. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Примеры практического применения таких синтезов (разрезов по координате $\frac{1}{2}$) даны на фиг. 58 для диглицингидробромида. Легко



Фиг. 58. Структура диглицингидробромида.

a — силеновское сечение $P(x, \frac{1}{2})$ через $P(x, y)$; b — силеновское сечение $P(\frac{1}{2}, y)$ через $P(x, y)$.

видеть, что это просто разрезы по $x = \frac{1}{2}$ и по $y = \frac{1}{2}$ функции $P(x, y)$, приведенной на фиг. 56.

Эти силеновские сечения находятся в том же отношении к патерсоновским проекциям, что и харкеровские сечения (подробно разбираемые в следующей главе) к трехмерному патерсоновскому синтезу. Имеющие более общий характер (и значение) харкеровские сечения были предложены в 1936 г., силеновские сечения — в 1941 г.

Достоинством силеновских сечений является простота их подсчета, но в то же время они обладают серьезными недостатками. Прежде всего они не могут опереться на установленную симметрию кристалла. Далее, поскольку сателлиты, которые используются в этом методе сечений, сосредоточены на линиях, они разрешаются хуже, чем пики вращения, возникающие на всей площади ячейки. И наконец, использование одних сателлитов на силеновских разрезах приводит к *дополнительной* неоднозначности. Пусть в двумерной проекции мы имеем два пика вращения A и B . Каждому из них соответствует по два сателлита: $S_{xA}, S_{yA}, S_{xB}, S_{yB}$. С помощью силенов-

ских разрезов мы действительно находим четыре сателлита, а именно: S_x, S'_x, S_y, S'_y , но мы не знаем, какие пары из четырех возможных определяют A и B : $S_x S_y, S_x S'_y, S'_x S_y, S'_x S'_y$. Легко видеть, что если число определяемых (из независимых наборов) атомов будет n , то при n сателлитах на оси X и n сателлитах на оси Y мы будем иметь n^2 возможных комбинаций, что даст фактор неоднозначности $n^2/n = n$.

ЛИТЕРАТУРА

Общая теория

1. Patterson A. L., *Zs. Krist.*, **90**(A), 543 (1936).
Tabulated data for the seventeen plane groups.
2. Buerger M. J., *Anales real soc. espan. de fis. y quim.*, **50**(A), 221 (1954).
Proyecciones de Patterson de cristales simétricos.

Применение к структурам с тяжелыми атомами

3. Jensen A. T., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd.*, **22**, No. 3, 22 (1945).
The structure of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
4. Carlisle C. H., Crowfoot D., *Proc. Roy. Soc.*, **184**(A), 64 (1945).
The crystal structure of cholesteryl iodide.
5. Buerger M. J., Barney E., Hahn T., *Zs. Krist.*, **100**, 130 (1956).
The crystal structure of diglycine hydrobromide.

Силлиановские сечения

6. Sillén L. G., *Zs. Krist.*, **103**(A), 274 (1941).
On the crystal structure of monoclinic $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
7. Sillén L. G., Melander L., *Zs. Krist.*, **103**(A), 420 (1941).
X-ray studies on the oxyhalide minerals nadozite (ochrolite) PbSbO_4Cl and ekdomite.
8. Sillén L. G., *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **256**, 115 (1941).
Die Kristallstruktur einiger Strontium-Wismutoxyhalogenide ($\text{SrBi}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$, $\text{SrBi}_2\text{O}_4\text{Br}_2$, $\text{SrBi}_2\text{O}_4\text{Br}$, and $\text{SrBi}_2\text{O}_4\text{Br}_3$).
9. Sillén L. G., *Zs. anorg. u. allgem. Chem.*, **248**, 331 (1941).
Die Kristallstruktur einiger Cadmium/Wismutoxychloride und -oxybromide.
10. Sillén L. G., Lundberg K., *Zs. anorg. Chem.*, **252**, 2 (1943).
 La_2MoO_6 , ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur.
11. Sillén L. G., Nylander A., *Arkiv Kemi, Mineral, Geol.*, **17A**, No. 4, 27 (1943).
On the oxygen positions in tungstates and molybdates with scheelite structure.
12. Sillén L. G., Sundvall H., *Arkiv Kemi, Mineral, Geol.*, **17A**, No. 10, 18 (1943).
Double molybdates and tungstates of alkali metals with lanthanum or bismuth.
13. Sillén L. G., Pettersson R., *Arkiv Kemi, Mineral, Geol.*, **21A**, No. 13, 9 (1945).
On the crystal structure of $\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$ (phosgenite) and $\text{Pb}_2\text{Br}_2\text{CO}_3$.
14. Lagercrantz Åke, Sillén L. G., *Arkiv Kemi, Mineral, Geol.*, **25A**, No. 20, 21 (1948).
On the crystal structure of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ (bismutite) and $\text{CaBi}_2\text{O}_4(\text{CO}_3)_2$ (beyerite).
15. Sundberg L., Sillén L. G., *Arkiv Kemi*, **1**, No. 42, 337 (1949).
On the crystal structure of KVO_4VO_4 (synthetic anhydrous carnotite)

ХАРКЕРОВСКИЕ СЕЧЕНИЯ И ИМПЛИКАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ

В 1934 г., когда Патерсон познакомил кристаллографов с функцией, носящей его имя, методы, в которых используются ряды Фурье, были в кристаллоструктурном анализе еще мало распространены. Одной из замедляющих и даже устранивающих причин этого была крайняя утомительность и продолжительность соответствующих расчетов. Но в том же году Биверс и Липсон поместили первую заметку о своем интринсовом методе, с помощью которого геркулесова работа по сложению многочисленных тригонометрических функций свелась к суммированию колонок из двухзначных или трехзначных чисел. Новый метод сделал подсчет двумерных рядов повседневной операцией структурной лаборатории, но огромное количество индивидуальных подсчетов, требующихся для расчета трехмерных рядов, оставляло этот фундаментальный метод недоступным для кристаллографов того времени. Поэтому понятно, что в то время единственно возможной формой патерсоновского синтеза были соответствующие двумерные проекции $P(xz)$ и т. д.

Недостаток патерсоновских проекций сводится в основном к тому, что патерсоновские пики, которые разделены и четко фиксируются в трехмерном синтезе, на проекции обычно перекрывают друг друга в одинаковых общих положениях. Иногда они сливаются в один крупный пик, но весьма часто просто создают расплывшиеся области с высотой выше среднего пика. Интерпретация проекции одинаково затруднена в обоих случаях.

ХАРКЕРОВСКИЕ СЕЧЕНИЯ

Как раз на фоне этой обстановки в 1936 г. Харкер [1] показал большую эффективность некоторых двумерных и одномерных сечений через полный трехмерный патерсоновский синтез. Такие сечения не страдают от взаимного наложения пиков, как это обычно бывает на проекциях. Но, что более важно, они могут быть выбраны так, чтобы именно в них сосредоточивались концы векторов между атомами, связанными симметрией. Интерпретация подобных харкеровских сечений сравнительно проста.

Осевая симметрия. Чтобы сразу постичь самую природу харкеровских синтезов, рассмотрим два набора из атомов 1 и 2,

связанных симметрией; два атома каждого набора связаны 2-ной осью, параллельной оси c . В каждом наборе координаты атомов, связанных симметрией, следующие:

$$\begin{array}{ll} \text{первый набор:} & x_1 \ y_1 \ z_1 \quad \bar{x}_1 \ \bar{y}_1 \ z_1, \\ \text{второй набор:} & x_2 \ y_2 \ z_2 \quad \bar{x}_2 \ \bar{y}_2 \ z_2. \end{array}$$

Координаты межатомных векторов будут: симметрические векторы

$$\begin{array}{ll} 2x_1, 2y_1, 0 & 2\bar{x}_1, 2\bar{y}_1, 0 \\ 2x_2, 2y_2, 0 & 2\bar{x}_2, 2\bar{y}_2, 0 \end{array}$$

несимметрические векторы

$$\begin{array}{lll} x_2 - x_1 & y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ x_1 - x_2 & y_1 - y_2 & z_1 - z_2 \\ x_2 + x_1 & y_2 + y_1 & z_2 - z_1 \\ -x_1 - x_2 & -y_1 - y_2 & z_1 - z_2 \\ -x_2 + x_1 & -y_2 + y_1 & z_2 - z_1 \\ -x_1 + x_2 & -y_1 + y_2 & z_1 - z_2 \\ -x_2 - x_1 & -y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ x_1 + x_2 & y_1 + y_2 & z_1 - z_2 \end{array}$$

Легко видеть, что все несимметрические векторы имеют координаты самого общего вида, тогда как симметрические векторы характеризуются вырожденной координатой z , равной нулю. Если рассчитать разрез через трехмерный патерсоновский синтез на уровне $z = 0$, то в этом разрезе будут находиться концы симметрических векторов (т. е. векторов между атомами, связанными симметрией), поскольку для всех таких векторов $z = 0$. Как общее правило, однако, в этот разрез концы несимметрических векторов (т. е. векторов между атомами, не связанными симметрией) попадать не будут, поскольку их z -уровни характеризуются наиболее общими значениями ($\pm z_2 \pm z_1$).

Атомы, которые связаны друг с другом поворотной осью, параллельной оси c , характеризуются идентичной координатой z , т. е. все они находятся на одном уровне, и следовательно, симметрические векторы между атомами, связанными поворотной осью, параллельной оси c (для примера), все попадают в сечение трехмерного патерсоновского синтеза $z = 0$, а именно в $P(x_0 0)$. Подобным образом любая винтовая ось, параллельная c (для примера), связывает атомы, обладающие постоянной разностью уровней p . Как следствие у всех соответствующих симметрических векторов координата z (соответствующая компонента межатомного вектора) равна p . Все такие векторы заканчиваются на уровне $z = p$ сечения через трехмерный патерсоновский синтез $P(x_0 p)$, а именно в сечении $P(x_0 p)$.

Сечения $P(x_0 p)$ (причем $p = 0$, когда ось является чисто поворотной) содержат в себе концы симметрических пиков и несут нав-

меновании харкеровских сечений. Эти сечения с успехом могут быть использованы при изучении структур, в симметрию которых входят поворотные оси или винтовые. В следующем разделе будет показано, что расчет таких сечений по существу является двумерным суммированием Фурье. Уже в первом своем сообщении Харкер рекомендовал для определенных осей сечения, приведенные в табл. 19.

Таблица 19

Формы $P(xyz)$, рекомендуемые Харкером [1], как наиболее подходящие для установления атомных координат в кристаллах, которые обладают различными элементами симметрии

Элемент симметрии			Форма $P(xyz)$
Оси, параллельные c :			
2, 4, 4 ₂ , 4̄, 6, 6 ₂ , 3, 3̄, 6 ₆			$P(x\ y\ 0)$
2 ₁₀ , 4 ₁₀ , 4 ₁₀ , 6 ₁₀ , 6 ₁₀			$P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$
3 ₂ , 6 ₂ , 6 ₄			$P\left(x\ y\ \frac{1}{3}\right)$
Плоскости симметрии, перпендикулярные к b :			
зеркальная плоскость m			$P(0\ y\ 0)$
плоскость скольжения a ,	компонента скольжения	$\frac{a}{2}$	$P\left(\frac{1}{2}\ y\ 0\right)$
плоскость скольжения c ,	компонента скольжения	$\frac{c}{2}$	$P\left(0\ y\ \frac{1}{2}\right)$
плоскость скольжения a ,	компонента скольжения	$\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$	$P\left(\frac{1}{2}\ y\ \frac{1}{2}\right)$
плоскость скольжения d ,	компонента скольжения	$\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$	$P\left(\frac{1}{4}\ y\ \frac{1}{4}\right)$
Плоскости симметрии, перпендикулярные к a :			
зеркальная плоскость m			$P(0\ 0\ z)$
плоскость скольжения a ,	компонента скольжения	$\frac{a}{2}$	$P\left(\frac{1}{2}\ 0\ z\right)$
плоскость скольжения b ,	компонента скольжения	$\frac{b}{2}$	$P\left(0\ \frac{1}{2}\ z\right)$
плоскость скольжения a ,	компонента скольжения	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	$P\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z\right)$
плоскость скольжения d ,	компонента скольжения	$\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$	$P\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ z\right)$

Симметрия отражения. Харкер [1] показал также, что подобно тому, как пики, порожденные парой атомов, связанных операцией вращения (пики вращения), могут быть анализированы с помощью плоских сечений через трехмерный патерсоновский синтез (через трехмерную патерсоновскую функцию), так и пики, порожденные парой атомов, связанных операцией отражения (пики отражения), могут быть проанализированы на характерных линейных разрезах через трехмерный патерсоновский синтез. Так, например, пусть два атома связаны отражением через зеркальную плоскость, которая параллельна (010) и проходит через начало; эти атомы имеют координаты hx и hx . Компоненты двух векторов (прямого и обратного), связывающие эти атомы, будут $0, 2y, 0$ и $0, 2y, 0$. Пики, соответствующие концам этих векторов в трехмерном патерсоновском синтезе, находятся таким образом на прямой $[h0w]$ с u и w , равными 0 , т. е. на прямой $[0, y, 0]$. Необходимое харкеровское сечение будет линейное, $P(0y0)$. Формы нужных линейных патерсоновских синтезов (харкеровских разрезов) для различных операций отражения приведены в табл. 19.

РАСЧЕТ ХАРКЕРОВСКИХ СИНТЕЗОВ

Харкеровские сечения. Общий вид полного трехмерного патерсоновского синтеза следующий:

$$P(hyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz). \quad (7.1)$$

Плоское сечение через этот синтез, нормальное к c , мы получим, если в выражении (7.1) z будет равно постоянному значению p . Член с косинусом, входящий в сумму (7.1), разложим по известной элементарной формуле

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta. \quad (7.2)$$

За α принимаем переменную часть аргумента $2\pi(hx + ky)$, а за β — постоянную часть аргумента $2\pi lz = 2\pi lp$ и получаем

$$P(hyp) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \{ \cos 2\pi(hx + ky) \cos 2\pi lp - \sin 2\pi(hx + ky) \sin 2\pi lp \}. \quad (7.3)$$

Перегруппировав члены, приходим к следующему выражению:

$$P(hyp) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \{ \left[\sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi lp \right] \cos 2\pi(hx + ky) - \left[\sum_l |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi lp \right] \sin 2\pi(hx + ky) \}. \quad (7.4)$$

Для харкеровских сечений члены внутри квадратных скобок пред-

ставляют простые числовые суммы, и мы их можем считать числовыми коэффициентами:

$$C_{hk} = \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi l p, \quad (7.5)$$

и

$$C'_{hk} = \sum_l |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi l p. \quad (7.6)$$

С помощью этих упрощающих обозначений формула (7.4) совершенно отчетливо представляет собой двумерное суммирование Фурье

$$P(hyp) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \{C_{hk} \cos 2\pi (hx + ky) - C'_{hk} \sin 2\pi (hx + ky)\} \quad (7.7)$$

Значение p дается разностью уровней (в долях оси c) между той парой атомов, которые связаны одной из операций винтовой оси. В оригинальной работе Харкер [1] ограничился значениями p , равными 0 , $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{3}$ для плоских сечений (ср. табл. 19). В дальнейших разделах этой главы, посвященных импликационной теории, будет показано, что удобны p , равные и другим дробным долям [3]. Наиболее часто эти p берутся равными 0 , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{6}$.

Для чисто поворотных осей $p = 0$, и коэффициенты C'_{hk} в (7.6) становятся нулями. И точно также за счет антисимметрической особенности синуса коэффициенты C'_{hk} становятся нулями, если $|F_{hkl}|^2 = -|F_{hkl}|^2$. Но последнее равенство всегда имеет место для кристаллов с плоскостью симметрии (001). Поскольку патерсоновское пространство всегда центросимметрично, то мы в нем будем иметь горизонтальную плоскость симметрии всегда, когда вдоль c проходит четная ось симметрии (за счет соотношения $A_n \cdot i = m_1$). Единственный кристаллографический случай оси нечетного порядка — это 3-ная ось. Таким образом, коэффициенты (7.6) становятся нулями для всех винтовых осей, за исключением тройных винтовых, т. е. когда $p = \frac{1}{3}$. С учетом этих соображений выражения для коэффициентов C и C' для всех используемых на практике сечений Харкера даны в табл. 20. Заметим, что второй член — вторая строка в разложении (7.4) — нужен только тогда, когда C' не равно нулю, т. е. в случае винтовой оси 3_1 . Заметим также, что эти харкеровские коэффициенты являются просто числовыми суммами всех значений $|F|^2$, соответствующих рядам обратной решетки, которые параллельны поворотной оси, определяющей форму данного синтеза Харкера.

В нашем изложении мы все время принимаем, что ось симметрии параллельна c . Конечно, она может быть параллельна и оси a и оси b , и тогда лишь надо соответственно изменить буквы во всех выводах, формулах и таблицах.

Таблица 20

Коэффициенты для харкеровских функций наиболее общего вида

Уровни, в которых выделены плоскости	Символ коэффициента в двумерном разложении	Выражения для коэффициентов в ряде ряда
0	$C_0 =$	$\sum_l F_{lll} ^2$
$\frac{1}{2}$	$C_{\frac{1}{2}} =$	$\sum_{l=1N} F_{lll} ^2 - \sum_{l=2N+1} F_{lll} ^2$
$\frac{1}{3}$	$C_{\frac{1}{3}} =$	$\sum_{l=3N} F_{lll} ^2 - \frac{1}{2} \sum_{l=3N+1} F_{lll} ^2$
$\frac{1}{4}$	$C'_{\frac{1}{4}} =$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \left(\sum_{l=3N+1} F_{lll} ^2 - \sum_{l=3N+2} F_{lll} ^2 \right)$
$\frac{1}{4}$	$C_{\frac{1}{4}} =$	$\sum_{l=4N} F_{lll} ^2 - \sum_{l=4N+2} F_{lll} ^2$
$\frac{1}{6}$	$C_{\frac{1}{6}} =$	$\sum_{l=6N} F_{lll} ^2 + \frac{1}{2} \sum_{l=6N+1} F_{lll} ^2 - \frac{1}{2} \sum_{l=6N+2} F_{lll} ^2 - \sum_{l=6N+3} F_{lll} ^2$

 N — целое число.Пресеты всех суммирования: от $l = -\infty$ до $+\infty$.

Харкеровские линии. Тем же приемом, с помощью которого общая форма трехмерной патерсоновской функции (7.1) была специализирована так, чтобы z сохраняло постоянное значение, мы можем прийти к форме, в которой становятся постоянными две координаты x и y и которой соответствуют формулы в нижней половине табл. 19. Принимая, что плоскость симметрии параллельна (001), мы в разложении косинуса, согласно (7.2), считаем $\alpha = 2\pi(hx_1 + ky_1)$ постоянной величиной, а $\beta = 2\pi lz$ — переменной. В соответствии с этим выражение (7.3) мы перегруппировываем несколько иначе, а именно:

$$\begin{aligned}
 P(x_1, y_1, z) &= \frac{1}{V} \sum_l \left\{ \left[\sum_h \sum_k |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx_1 + ky_1) \right] \cos 2\pi lz - \right. \\
 &\quad \left. - \left[\sum_h \sum_k |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi(hx_1 + ky_1) \right] \sin 2\pi lz \right\}. \quad (7.8)
 \end{aligned}$$

Снова в квадратных скобках мы имеем просто суммы чисел. Поскольку синтез харкеровской линии (прокол) имеет целью использовать плоскость симметрии, параллельную (001), то патерсоновское пространство также характеризуется зеркальной плоскостью, проходящей через начало параллельно (001), и, следовательно, $|F_{hkl}|^2 = |F_{h\bar{k}l}|^2$. Снова за счет антисимметрии синусовой функции $\sum_l |F_{hkl}|^2 \sin 2\pi lz$

Таблица 21

Коэффициенты Фурье в линейных харкеровских синтезах

Элемент симметрии	Патер-соноподобный синтез	Коэффициент в формуле (7.10)
Зеркальная плоскость	$P(0\ 0\ z)$	$\sum_k \sum_k F_{hkM} ^2$
Плоскость скольжения a , компонента скольжения $\frac{a}{2}$	$P\left(\frac{1}{2}\ 0\ z\right)$	$\sum_{\text{чет.}} \sum_k F_{hkM} ^2 - \sum_{\text{нечет.}} \sum_k F_{hkM} ^2$
Плоскость скольжения b , компонента скольжения $\frac{b}{2}$	$P\left(0\ \frac{1}{2}\ z\right)$	$\sum_{\text{чет.}} \sum_k F_{hkM} ^2 - \sum_{\text{нечет.}} \sum_k F_{hkM} ^2$
Плоскость скольжения c , компонента скольжения $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	$P\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z\right)$	$\sum_{\substack{\text{чет.} \\ h+k}} \sum_k F_{hkM} ^2 - \sum_{\substack{\text{нечет.} \\ h+k}} \sum_k F_{hkM} ^2$
Плоскость скольжения d , компонента скольжения $\pm \frac{a}{4} + \frac{b}{4}$	$P\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ z\right)$	$\sum_{\substack{\text{чет.} \\ h+k=4N}} \sum_k F_{hkM} ^2 - \sum_{\substack{\text{нечет.} \\ h+k=4N+2}} \sum_k F_{hkM} ^2$

 N — любое число.Пределы всех суммирования: от $-\infty$ до $+\infty$.

равна нулю и от (7.8) сохраняется лишь первая строка. Если сохраняющийся в квадратных скобках коэффициент Фурье обозначить одной буквой

$$C_l = \sum_h \sum_k |F_{hkM}|^2 \cos 2\pi (hx_1 + ky_1), \quad (7.9)$$

то вместо (7.8) будем иметь

$$P(x_1\ y_1\ z) = \frac{1}{V} \sum_l C_l \cos 2\pi lz. \quad (7.10)$$

Это суммирование уже будет просто одномерное. Более подробно коэффициенты C_l в виде сумм для разных случаев харкеровской линии (проколов), указанных в нижней части табл. 19, даны в табл. 21. Отметим, что соответственные численные суммирования производятся по всем $|F|^2$ в каждой плоскости обратной решетки, параллельной плоскости симметрии.

ТЕОРИЯ ИМПЛИКАЦИЙ

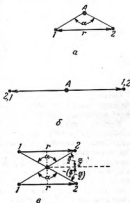
Для кристаллов с осевой симметрией харкеровские сечения собирают в себе патерсоновские пики, которые создаются парами атомов, связанных операцией (винтового) поворота вокруг некоторой оси. Отсюда следует, что в этих сечениях собирается информация, которая позволяет фиксировать положения атомов в отношении оси вращения. И тем не менее не рекомендуется расшифровывать и интерпретировать харкеровские синтезы интуитивно, что мы

надеемся показать в последующих разделах этой главы. Наиболее четко харкеровский синтез интерпретируется в свете теории импликаций [3], которая и будет развита в этой главе. Забегая вперед, мы должны сказать, что сравнительно просто любая харкеровская диаграмма может быть превращена (трансформирована) в импликационную диаграмму, важнейшим свойством которой является то, что в ней в каждом положении, где в диаграмме электронной плотности мы видим атомный пик, также будет пик, и истолкование ее всегда будет сводиться к выделению этих нужных пиков среди других (последние иногда вовсе отсутствуют на импликационной диаграмме).

ИМПЛИКАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Интерпретация харкеровских диаграмм в случае осевой симметрии исследуемого кристалла чрезвычайно упрощается, если данные харкеровской диаграммы соответственным образом ввести в другую диаграмму, получившую название *импликационной* [3]. Это преобразование сводится к следующему: пусть на фиг. 59,а два атома, 1 и 2, связаны друг с другом операцией A_n из группы поворотов. (Примеченное обозначение — стандартное в вопросах теории кристаллографической симметрии: ось вращения обозначается через A (axis), а угол поворота через α .) Атомы 1 и 2 определяют два межатомных вектора, а именно: 1, 2 и 2, 1. Соответственно этому, в харкеровской диаграмме фиг. (59,б) имеется два пика 1, 2 и 2, 1, которые дают концы указанных векторов. Таким образом, любому распределению атомов в кристалле однозначно соответствует единственное распределение пиков на харкеровской диаграмме.

Найдем обратное преобразование. Какие заключения о распределении атомов в кристалле вытекают из харкеровской диаграммы? Чтобы найти те возможные положения атомов, которые создают харкеровские пики, необходимо найти в кристалле (в его диаграмме) две точки, равноотстоящие от оси A , такие, чтобы вектор, создаваемый ими, стягивал угол α у оси A и чтобы длина этого вектора была



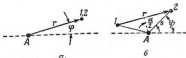
Фиг. 59. Трансформация положений двух точек, связанных операцией A_n из группы кристаллографической симметрии в харкеровскую диаграмму и обратно.

а — связь точек в кристаллической структуре; б — связь между пиками в харкеровской диаграмме; в — связь между теми же точками в импликационной диаграмме.

По Бертону [3].

равна расстоянию $1,2 = r$. Для поставленной таким образом задачи имеются два возможных решения (фиг. 59,а), но при $\alpha = \pi$ два решения сливаются в одно.

Сейчас мы можем сформулировать механизм трансформации — переноса любого пика из харкеровской диаграммы на импликационную.



Фиг. 60. Соотношения между полярными координатами точек на харкеровской диаграмме (а) и соответствующих точек на импликационной диаграмме (б).

По Бьеркву [3].

то полярные координаты соответствующих двух точек (пиков) на импликационной диаграмме (фиг. 60,б) будут

$$z = \frac{r}{2 \sin (\alpha / 2)} = \frac{r}{2 \sin (\pi / n)} \quad \left(n = \frac{2\pi}{\alpha} \right),$$

и либо

$$\varphi_1 = \varphi + \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2} \right), \quad (7.11)$$

либо

$$\varphi_2 = \varphi - \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2} \right).$$

Особо удобный прием использования этого отношения для определенных осевых симметрий будет нами дан после краткого рассмотрения некоторых других особенностей импликационной диаграммы.

Прежде всего останавливаемся на вопросе двух возможных значений φ в (7.11). Обращаемся к случаю наиболее общего вращательного элемента симметрии, а именно винтовой оси нечетного порядка. Два возможных в кристаллографии случая — это правовращающая и левовращающая винтовые оси: 3_1 и 3_2 . Размножение исходной точки каждой из этих осей показано на верхних двух схемах фиг. 61. Основная симметрическая операция точку 1 на уровне z приводит в точку 2 на уровне $z + r$, та же операция подобным образом связывает точку 2 с точкой 3 на уровне $z + 2r$, и она же связывает точку 3 с точкой 1 на уровне $z + 3r = z$ (по модулю ϵ). Если векторы 1,2, 2,3 и 3,1, а также обратные к ним выводить из одной точки, то создаются патерсоновские диаграммы, помещенные во второй строке фиг. 61. Плоское сечение такой трехмерной патерсоновской диаграммы на уровне $+r$ и представляет собой харкеровское сечение. Если это сечение целиком сжать и повернуть в согласии с (7.11), то мы получим схему-диаграмму предпоследней строки или последней на фиг. 61.

Левая винтовая ось

Правая винтовая ось



Кристалл



Функция Латерса

Импликационная диаграмма,
вращение против часовой стрелкиИмпликационная диаграмма,
вращение по часовой стрелке

Фиг. 61. Соотношения между кристаллической структурой (в проекции) и импликационной диаграммой в случае винтовых осей нечетного порядка.

Тот или иной результат определяется тем, какое из двух значений, φ_1 или φ_2 , будет нами выбрано из (7.11). Сейчас на фиг. 61 мы видим, что выбор угла φ_1 дублирует диаграмму первой строки для левовращающего винта, а φ_2 дублирует схему для правовращающего винта. Если, наоборот, взять угол φ_1 для правовращающего винта и φ_2 для левовращающего, то каждый раз мы получим не исходную структуру, а связанную с ней центром симметрии. Так как, вообще говоря, в кристаллоструктурном анализе нет возможности отличить

правовертующую винтовую ось от левовертующей, то тем самым оказывается несущественным, каким именно φ воспользоваться.

Та небольшая неоднозначность (двойственность, двусмысленность) решения, о которой мы сейчас говорим, имеет место только в случае тройной оси. Когда винтовая ось четного порядка, то (за счет обратных векторов) совокупность точек в патерсоновском трехмерном синтезе на уровнях $+p$ и $-p$ одна и та же. Так как основной поворот при этом выражается дробью с четным знаменателем, то коэффициенты C_{hk} в формуле (7.6) становятся нулями, и в (7.4) остаются одни косинусы. Тем самым синтезы для уровней $+p$ и $-p$ дают тождественные результаты, и харкеровские сечения как на уровне $+p$, так и на уровне $-p$ дают идентичные результаты и центросимметричные карты.

При $p = 0$ для единственной возможной в кристаллографии нечетной оси — тройной, в харкеровских сечениях и в соответственной импликационной диаграмме появляется лишний, ложный, центр симметрии.

Из только что сказанного следует, что каждому харкеровскому набору из l точек, связанных между собой осевой симметрией, соответствует также l точек на импликационной диаграмме. Эти l импликационных точек, если пока не говорить о неоднозначностях, подробнее обсуждаемых в следующих разделах, в точности соответствуют положениям атомов в проекции кристаллической структуры на плоскость, перпендикулярную оси.

Переходим к рассмотрению различного рода неоднозначностей (l -смысленностей) в импликационных диаграммах.

НЕОДНОЗНАЧНОСТИ (n -СМЫСЛЕННОСТИ)¹ В ИМПЛИКАЦИОННЫХ ДИАГРАММАХ

Неоднозначности, связанные с центросимметричностью патерсоновского пространства. Поскольку для каждого межатомного вектора имеется ему обратный, то для всех трехмерных патерсоновских синтезов характерно наличие в начале центра симметрии. В соответствии с этим центросимметричны все харкеровские сечения на нулевом уровне и их импликационные диаграммы. В частности, отсюда следует, что центросимметричны импликационные диаграммы для всех (чисто) поворотных осей. Более существенно, что в случае поворотной оси нечетного порядка на диаграмме появляется несуществующий поворот A_n . Единственно возможная в кристаллографии нечетная ось (исключая тривиальный случай оси 1-го порядка) — это 3-ная ось. В силу обязательной центросимметричности на соответствующей харкеровской и импликационной диаграмме мы увидим 6-ную ось. Мы говорим, что в данном случае стоим перед двукратной

¹ См. также Н. В. Белов, Классный вывод пространственных групп симметрии, Труды Института кристаллографии, вып. 6 (1951). — *Прим. ред.*

неоднозначностью (двусмысленностью в точном значении слова) при интерпретации импликационной диаграммы для 3-й поворотной оси.

Неоднозначности, связанные с трансляциями. В интерпретации харкеровских диаграмм и соответствующих импликационных диаграмм мы встречаемся с осложнениями, обусловленными трансляционной симметрией кристаллов. Основная причина осложнений заключается [17] в том (фиг. 62), что операция поворота A_n с последующей трансляцией t , нормальной к направлению оси, эквивалентна



Фиг. 62. Результат сочетания поворота A_n с переводом (трансляцией) t .
По Бюргеру [1].

чистому повороту (без трансляции) A'_n на тот же угол вокруг параллельной оси A' того же порядка. С этим связана та особенность пространственных групп, что в них обычно имеется несколько наборов из параллельных осей симметрии (то же относится и к подгруппам соответственных осевых операций), которые трансляционно неэквивалентны друг другу. Всегда трансляционно эквивалентны друг другу только 6-ные оси, причем согласно закономерностям решеток Браве эти 6-ные оси связываются исключительно трансляциями, нормальными к ним. При других n одинаковые наборы осей могут быть связаны и косыми трансляциями в центрированных и ромбоэдрических группах.

Следствия рассмотренного влияния трансляций на интерпретацию харкеровских и импликационных диаграмм мы иллюстрируем на простейшем примере линейного ряда с 2-ными осями (фиг. 63, б). Линейные трансляции обуславливают здесь существование двух наборов двойных осей A и A' ; оси эквивалентны только в своем наборе, где они связаны трансляциями; оси разных наборов трансляциями не связаны и не эквивалентны. Атом, расположенный в точке 1, будет повторен 2-ной осью в точке 2, и далее трансляция создает эквивалентные точки 1' и 2'. Помимо межатомного вектора 1, 2 и ему обратного возникает вектор 1', 2' и также ему обратный. На харкеровской диаграмме (фиг. 63, в) в согласии с этим видны пики, соответствующие концам обоих этих векторов, и оба они выходят (лучами) из общего начала. Размножение (увеличение числа пиков за счет

¹ См. сноску на стр. 160. — *Прим. ред.*

трансляций) не создает неоднозначности, поскольку при преобразовании харкеровской диаграммы в импликационную мы должны ограничиться рассмотрением только любого отрезка с длиной l (удобно выделить отрезок в пределах $\pm l/2$ от начала). Определяющими являются те векторы, которые (оканчиваются) отвечают точкам (пикам) в этих пределах, а векторам, соответствующим точкам (пикам) вне этих пределов, просто не нужно уделять внимания.



Фиг. 63. Причины возникновения неоднозначности на импликационной диаграмме.

а, б — кристаллы; в — разрез Харкера; г — импликационная диаграмма. Те элементы симметрии, которые имеются на импликационной диаграмме, но отсутствуют в кристаллической структуре, указаны светлыми линиями.

По Бюверу [5].

Однако из принципа — положения, иллюстрируемого фиг. 62, — вытекает и другое следствие. Если то же самое распределение атомов, которое имело место в отношении оси A и изображено на фиг. 63, б, будет иметь место уже в отношении оси A' , как показано на фиг. 63, а, то мы приходим к одному и тому же харкеровскому распределению, а именно к одной и той же фиг. 63, а. Таким образом невозможно определить, соответствует ли данная харкеровская диаграмма фиг. 63, а или фиг. 63, б. Это — общее свойство импликационных диаграмм, и оно определяется тем, что в пространственной группе в согласии с принципом, иллюстрируемым фиг. 62,

имеется несколько наборов неэквивалентных осей n -го порядка. В пространственных группах число таких наборов из параллельных осей зависит от порядка осей. Для нецентрированных решеток мы имеем всегда четыре набора 2-ных осей, три набора 3-ных осей, два набора 4-ных осей и только один набор 6-ных осей. (Это число уменьшается для центрированных и ромбоэдрической решеток соответственно в 2 и 3 раза, о чем более подробно будет сказано в следующем разделе.) Число неэквивалентных наборов обозначим через M , и в соответствии с этим, превращая харкеровский синтез в импликационную диаграмму, мы сталкиваемся с M -кратной неоднозначностью (M -смысленностью), поскольку мы не имеем возможности указать тот из M осевых наборов, который создал расположение атомов (относительно осей), приводящее к наблюдаемым харкеровским точкам (пикам).

Чтобы учесть эту неоднозначность (M -смысленность) на импликационной диаграмме, мы должны те положения атомов (в проекции кристалла, в проекции электронной плотности), к которым в отношении некоторой оси мы пришли на фиг. 59,а, наметить вокруг каждой из M неэквивалентных осей пространственной группы, как это и выполнено на фиг. 63,а для нашего упрощенного случая. Это приводит к интересным следствиям. Так как мы вычерчиваем идентичную импликационную картину вокруг каждой неэквивалентной оси, то все эти оси на импликационной диаграмме кажутся трансляционно эквивалентными, и потому на импликационной диаграмме трансляционные периоды всегда короче периодов в кристалле (исключая случаи, когда $M = 1$).

В табл. 22 в сжатой форме подытожены существенные особенности харкеровских и импликационных диаграмм для различных осевых симметрий. Положение несколько осложняется тем, что при $n > 3$ мы уже не имеем в параллельных наборах осей только с одним и тем же n , ибо степени операций (n -ых поворотов вокруг таких осей) составляют подгруппы более низкого порядка, чем n^1 . В последнем столбце табл. 22 верхний индекс r у символа оси симметрии n -го порядка обозначает подгруппу, состоящую из r -ных степеней основной операции поворота вокруг оси n -го порядка. Все подгруппы в одной строке идентичны по своему характеру с группой, символ которой стоит в столбце 2. Эти подробности должны служить указанием на то, что при решении вопроса о расположении атомов, связанных, например, осью b_1 , мы можем использовать не только харкеровский синтез $P(x y \frac{1}{2})$ и соответствующую импликационную диаграмму, но также и харкеровский синтез $P(x y \frac{1}{2})$, а тогда атомы уже будут в импликационной диаграмме связаны вторыми степенями

¹ Если в пространственной группе имеется ось 4-го порядка, то мы будем иметь два набора параллельных осей 4-го порядка и два набора осей 2-го порядка. Если в пространственной группе имеется ось 6-го порядка, то мы будем иметь параллельно единственному набору из 6-ных осей два набора 3-ных и три набора 2-ных (см. литературу, указанную в списке на стр. 160). — *Прим. ред.*

Таблица 22

n	Основная симметрия	Характеристический символ	Неоднозначность в положении атома, n		Подгруппы с тем же n
			прямая решетка	центрирование или ромбоэдрическая решетка	
2	2	$P(x\ y\ 0)$	4	2	$\bar{4}_1^2, 4_2^2, 6_2^2, 6_4^2$
	2_1	$P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$	4	2	$4_1^2, 4_2^2, 6_1^2, 6_2^2$
3	$3, \bar{3} (=3+\bar{1}),$ $\bar{6} (=3/m)$	$P(x\ y\ 0)$	3	1	6_2^3
	$3_2, 3_2$	$P\left(x\ y\ \frac{1}{3}\right)$	3	2	$6_1^3, 6_2^3, 6_3^3, 6_4^3$
4	$4, \bar{4}$	$P(x\ y\ 0)$	2	1	
	$4_2, 4_2$	$P\left(x\ y\ \frac{1}{4}\right)$	2	2	
	4_2	$P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$	2	2	
6	6	$P(x\ y\ 0)$	1	—	
	$6_2, 6_2$	$P\left(x\ y\ \frac{1}{6}\right)$	1	—	
	$6_2, 6_4$	$P\left(x\ y\ \frac{1}{3}\right)$	1	—	
	6_2	$P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$	1	—	

винтовой операции. Но, кроме того, мы можем основываться и на синтезе $P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$, тогда на соответственной импликации атомы будут связаны третьей степенью основной винтовой операции. В оригинальной работе Харкера рекомендуются именно два последних синтеза (разреза). Однако анализ всегда рекомендуется начинать с $P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$, исходя из того, что факторы неоднозначности (n-смысленности) в трех случаях весьма различны, а именно они будут 1, 2 и 4 для степенных операций 1, 2 и 3-го порядка. Иными словами, на импликации синтеза $P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$ отсутствует трансляционная неоднозначность,

и здесь импликационная диаграмма является картой-проекцией кристаллической структуры на плоскость, перпендикулярную к 6-ной оси¹.

ПОСТРОЕНИЕ ИМПЛИКАЦИОННЫХ ДИАГРАММ

Очевидно, что импликационную диаграмму можно построить, беря все необходимые детали, и прежде всего пики из харкеровской диаграммы, и трансформируя их точку за точкой в соответствующую импликационную диаграмму. Более удобным путем, приводящим к тому же результату, будет тот, который определяется следующим подходом к вопросу.

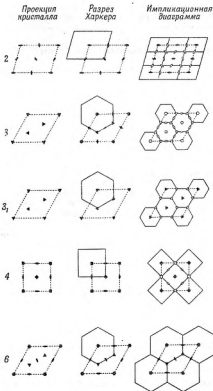
Из соотношений (7.11) следует, что каждая точка на харкеровской диаграмме попадает на импликационную в результате сокращения ее радиальной полярной координаты и поворота, который соответствует ее азимутальной координате. И коэффициент сокращения, и угол поворота постоянны для каждого параметра λ осевой симметрии. Значения этих коэффициентов сжатия и угла поворота для различных λ даны в табл. 23.

Очевидно, что импликационную диаграмму можно получить из харкеровской простым преобразованием полярных координат. Практический путь — это перечертить (или переснять) харкеров-

Таблица 23

	λ			
	2	3	4	6
r	$\frac{1}{2}r$	$\frac{1}{\sqrt{3}}r$	$\frac{\sqrt{2}}{2}r$	r
φ	φ	$\varphi \pm 30^\circ$	$\varphi \pm 45^\circ$	$\varphi \pm 60^\circ$
Коэффициент сжатия	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	1
Угол поворота	0°	30°	45°	60° или 0°

¹ Здесь Бюргер неправ. Сигнет по $6\frac{1}{2}(6\frac{1}{2})$, а именно $P(x y \frac{1}{2})$ даст три точки из точки на высоте z и еще три точки из точки на высоте $z + \frac{1}{6}$, которые совместно в импликационной диаграмме (сжатой из харкеровской в $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ раз и повернутой на 30°) дадут полностью все 6 точек. Точно так же сигнет по $6\frac{1}{2}(6\frac{1}{2})$, а именно $P(x y \frac{1}{2})$ из точки на высоте z даст точку на высоте $z + \frac{1}{6}$, а из точки $z + \frac{1}{6}$ даст $z + \frac{2}{6}$, а, наконец, из точки $z + \frac{1}{6}$ даст $z + \frac{5}{6}$. Три пары точек (после сокращения диаграммы импликации в два раза) дадут полностью горизонтальные координаты всех 6 точек, связанных осью без всяких л-смысленностей. — Прим. ред.



Фиг. 64. Соотношение между элементами симметрии в кристаллической структуре (проекция) и в связанной с ней харкеровской диаграмме и импликационной диаграмме.

Грани кристаллической решетки указаны прерывистыми линиями. Сплошными линиями указаны области харкеровских элементов, которые (трансформируются) переходят в импликационную диаграмму. Вспомогательные элементы симметрии на импликационной диаграмме указаны светлыми точками.

ский синтез в масштабе, который указывается радиальным фактором в табл. 23, и повернуть синтез на угол, также указываемый в табл. 23. Повернутый синтез накладывается M раз на ячейку в выходы всех независимых осей, которые разбираются нами в разделе «Неоднозначности, связанные с трансляциями». Импликационная диаграмма, построенная таким образом, сохраняет в себе все детали харкеровского синтеза и не ограничивается положениями одних только пиков.

До этой стадии анализа желательно не делать никаких толкований его и всякую предлагаемую модель следует прямо накладывать на импликационную диаграмму и сравнивать детали предположенной модели и детали импликаций «за местом», а не заниматься преждевременным истолкованием вызывающих сомнения особенностей харкеровской диаграммы.

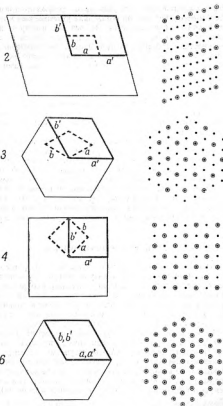
На фиг. 64 сопоставлены ячейка кристалла с указанием всех элементов симметрии, соответственная харкеровская диаграмма и импликационная для всех возможных порядков l чисто осевой симметрии. Показаны также области харкеровского синтеза и способ их переноса на импликационную диаграмму. Элементы симметрии (оси) на импликационной диаграмме, обозначенные светлыми значками, — это те дополнительные элементы симметрии, которые обязаны своим происхождением разобранным неоднозначностям и которых нет в кристалле. Границы ячеек указаны прерывистыми линиями.

ДРУГАЯ ФОРМА ИМПЛИКАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Преобразование необходимое для превращения харкеровского синтеза в соответственную импликационную диаграмму, может быть осуществлено не только с помощью полярных координат, но и путем специально подбираемого перехода к другой решетке, как показано в левой части фиг. 65. Соответственную трансформацию можно задать, выразив сначала оси кристалла через оси импликации. Эти формулы для разных l даны в табл. 24. Воспользовавшись ими, мы можем уже самый синтез Фурье вести по индексам кристалла так, чтобы сразу получалась импликационная диаграмма, правильно отнесенная к осям кристалла. Соответствующая формула Фурье для импликационной функции I_n с суммированием по значениям h' и k' , дающимся в табл. 24 для каждого l (l не обязательно должно быть порядком осей, но может быть выбрано и меньшим в согласии со сказанным в предыдущем разделе о степенных поворотах), будет иметь вид

$$I_n(x \text{ } y \text{ } p) = \frac{1}{V} \sum_{h'} \sum_{k'} \{ C_{h'k'} \cos 2\pi (h'x + k'y) - C'_{h'k'} \sin 2\pi (h'x + k'y) \}. \quad (7.12)$$

Коэффициенты C и C' — те же, которые фигурируют в (7.5) и в (7.6), а также в табл. 20, но вместо h и k мы всюду должны брать h' и k'



Фиг. 65. Преобразования решетки при переходе от замкнутых синтетов к неланцетным.

Слева — прямая (атомная) решетка (пространство); ячейка кристалла выделена сплошной линией, ячейка выделенная — прерывистой. Справа — обратная решетка (пространство); точки — прямая решетка, обратная к решетке кристалла, кружочки — решетка, обратная к решетке выделенной

По Бюргеру [6].

Таблица 24

Элементы ячейки кристалла (параметры и индексы), выраженные через элементы ячейки импlications

n	Формулы преобразования осей (параметров) ячейки	Формулы преобразования индексов
2	$a' = 2a$ $b' = 2b$	$h' = 2h$ $k' = 2k$
3	$a' = a - b$ $b' = a + 2b$	$h' = h - k$ $k' = h + 2k$
4	$a' = a - b$ $b' = a + b$	$h' = h - k$ $k' = h + k$
6	$a' = a$ $b' = b$	$h' = h$ $k' = k$

в согласии с табл. 24. Обычно, однако, этот метод менее удобен, чем метод сокращения радиальных координат с последующим поворотом, который описан в предыдущем разделе.

ЧИСТАЯ (ОСТАТОЧНАЯ) НЕОДНОЗНАЧНОСТЬ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУПП [6]

В пространственных группах с порождающими операциями — поворотами вокруг оси n -го порядка плюс перпендикулярные к этой оси трансляции — возникает еще $M-1$ других подобных (но в общем случае не обязательно эквивалентных) наборов осей. Эти другие наборы являются произведениями порождающих операций — основного поворота и трансляций. M имеет следующие значения:

n	2	3	4	6
M	4	3	2	1

При отсутствии в группе других операций (элементов симметрии) мы будем иметь M наборов из неэквивалентных осей. В более сложных пространственных группах, однако, дополнительные групповые операции могут сделать и некоторые из этих M осевых наборов эквивалентными между собой. Если это происходит таким образом, что два набора осей проектируются на перпендикулярную плоскость, как если бы они были трансляционно эквивалентными, то тогда группа из атомов вокруг одной какой-либо оси в проекции будет казаться трансляционно эквивалентной группой вокруг других (в пространстве неэквивалентных) осей. Конечно, в подобных случаях это удвоение атомов в импlications перестает быть неоднозначностью (теряет двусмысленность), и фактор неоднозначности снижается фактором $1/q$, где q — число осей, ставших трансляционно эквивалентными

на данной проекции. Отметим, что к такой трансляционной эквивалентности на проекции могут привести только два рода операций, а именно: а) та чистая трансляция, которая является подгруппой от произведения трансляций вдоль осей ячейки (в частности, «центрирующая» трансляция в непримитивной ячейке), и б) компонента скольжения (трансляционная) в плоскости скольжения, перпендикулярной к становящимся эквивалентными осям.

Как результат этих добавочных моментов чистая (остаточная) неоднозначность импликационной диаграммы может стать некоторой долей от M , поскольку M наборов из неэквивалентных осей теперь разбиваются на группы по q наборов. Таким образом, чистая (остаточная) неоднозначность m становится равной M/q , где q — число осей либо ставших действительно эквивалентными за счет центрирующей трансляции, либо ставших эквивалентными только в проекции за счет перпендикулярного к осям скольжения.

Примеры для обоих случаев можно найти в табл. 25.

Таблица 25

Неоднозначности (и-смысленности) в импликационных диаграммах

Пространственные группы	Фактор основной неоднозначности M	Коэффициент выродождения q	Чистая (остаточная) неоднозначность $m = \frac{M}{q}$	Отсутствующие векторы	Доля отсутствующих векторов ΔM	Доля неоднозначности векторов Δm , $\frac{1}{q}$
$P2$	4	1	4	нет	0	1
$C2$	4	2	2	$h\ k\ l$ при $h + k = 2n + 1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$C3$	3	1	3	нет	0	1
$R3$	3	3	1	$h\ k\ l$ при $h - k + l = 3n \pm 1$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
$P4$	2	1	2	нет	0	1
$I4$	2	2	1	$h\ k\ l$ при $h + k + l = 2n + 1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$P112_1$	4	1	4	$0\ 0\ l$ при $l = 2n + 1$	0	1
$P112_2/n$	4	2	2	$h\ k\ 0$ при $h + k = 2n + 1$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

НЕОДНОЗНАЧНОСТИ (н-СМЫСЛЕННОСТИ) В СВЕТЕ ФУРЬЕ-ПРЕДСТАВЛЕНИЙ [7]

К вопросу неоднозначности можно подойти и с другой точки зрения, которая эквивалентна теоретико-групповому подходу, но создает некоторые практические преимущества. При расчете харкеровского сечения используются величины $|F|^2$, соответствующие всем возможным сочетаниям hkl , и таким образом харкеровское сечение дает полную информацию о межatomных векторах, связанных операцией симметрии, которой соответствует данный патер-соновский уровень.

Но когда харкеровская функция представляется нам в преобразованном виде, т. е. в виде импликации, то положение изменяется. В частности, это характерно для случаев, когда ячейка кристалла в проекции по площади оказывается в M' раз больше ячейки (в проекции) на импликационной диаграмме (см. правую половину фиг. 64, а также левую половину фиг. 65). Одна и та же импликационная ячейка в результате повторения находится над M' равными долями электронной ячейки кристалла, которые фактически между собой по большей части не эквивалентны.

Нетрудно показать, что для определения структуры¹ ячейки кристалла требуется в M' раз большее число коэффициентов Фурье, чем их можно получить соответственным преобразованием из коэффициентов импликации. В самом деле, каждый коэффициент Фурье представляется (извешенной) точкой в обратной решетке. Построить обратную решетку кристалла нетрудно, и эти обратные решетки отмечены на фиг. 65 точками. Так же можно построить и обратную решетку для импликации. Ее, в частности, можно установить уже просто из геометрических соотношений между ячейкой импликации и ячейкой кристалла, показанной в левой части фиг. 65. К ней же мы придем и другим способом, а именно определяя все индексы импликации и преобразовывая их в индексы самого кристалла с помощью табл. 24. Тем или другим методом мы приходим к обратной решетке, выделенной в правой части фиг. 65 кружками. Совершенно очевидно, что точки внутри кружков, как правило, представляют лишь некоторую долю общего числа точек. Эта доля p определяется отношением площадей ячеек двух обратных решеток. Если обозначить

- A_c^* — площадь ячейки в обратной решетке кристалла,
- A_i^* — площадь ячейки в обратной решетке импликации,
- A_c — площадь (прямой) ячейки кристалла,
- A_i — площадь (прямой) ячейки импликации,

то

$$p = \frac{A_i^*}{A_c^*} = \frac{A_c}{A_i} = M'. \quad (7.13)$$

¹ С помощью синтеза электронной плотности. — *Прим. ред.*

Здесь M' — модуль преобразования от импликационной ячейки к ячейке кристалла.

Обратно, если при построении диаграммы (проекции) электронной плотности используется только часть p фурье-коэффициентов кристалла, то мы имеем в проекции ячейку, составляющую $1/M$ -ю часть истинной ячейки, или, иначе говоря, каждый атом появляется в повторяющемся положении в каждой из M' подячеек истинной ячейки кристалла. Таким образом, M' оказывается идентичным фактору неоднозначности M .

Иными словами, если при построении (синтезе) функции электронной плотности мы используем (закономерно, систематически отбираемую) долю p от общего числа фурье-коэффициентов в кристалле, то эта функция распределяет атомы с коэффициентом неоднозначности M , т. е. на синтезе, кроме кристаллической структуры, мы получаем еще $M-1$ призраков.

В проведенном рассуждении принималось, что в кристалле, в его проекции, нет трансляций, которые являются дробными от основных трансляций или от их произведений. Если они имеются, то операции, с ними связанные, гасят часть спектров. Если дробная трансляция (в проекции) составляет $1/q$ истинного ребра ячейки (или ее диагонали), то сохраняется непогашенной лишь $1/q$ -я часть рефлексов hkl . Когда, таким образом, отсутствие некоторой доли синтеза вызывается законными — соответствующими структуре причинами, то эти недостающие hkl не приводят к неоднозначности и мы говорим тогда об остаточной или чистой неоднозначности $m = M/q$.

Итак, установление неоднозначности на основании систематических погасаний вкратце сводится к следующему. Ось симметрии l -го порядка определяет основной фактор неоднозначности M . Чистая или остаточная неоднозначность дается произведением $M \cdot 1/q$, где $1/q$ является долей рефлексов, остающихся непогашенными в плоскости обратной решетки, параллельной имплекции. В табл. 25 мы находим примеры установления неоднозначности по отсутствующим спектрам и эти результаты должно сравнить с результатами теоретикогруппового подхода.

Заканчивая этот раздел, мы должны подчеркнуть практическое значение метода погасаний при разрешении неоднозначностей. Разрешение неоднозначностей при помощи теоретикогрупповых методов подразумевает знание теории групп, что несколько тяжело для нематематиков. В противоположность этому, фактор неоднозначности для любой пространственной группы, если ее ячейка сориентирована нормально к какой-либо оси, определяется достаточно просто в результате установления существующих погасаний в зоне выбранной оси. Дробь, выражающая отношение числа погасящих рефлексов к общему их числу, и будет $1/q$. Примеры в табл. 25 помогут уяснить эту методику до конца.

РАЗРЕШЕНИЕ ИМПЛИКАЦИОННЫХ НЕОДНОЗНАЧНОСТЕЙ

Неоднозначности (n -смешленности) в размещении отдельных пар атомов могут быть устранены с помощью линейных патерсоновских синтезов при условии, что эти атомы представлены на импликационных диаграммах. Теоретическое обоснование для такого снятия неоднозначности иллюстрируется на фиг. 66. Пусть наша импликация указывает m возможных положений для атома A , а именно: $x_1y_1, x_2y_2, \dots, x_my_m$, и для атома B также m положений: $X_1Y_1, X_2Y_2, \dots, X_mY_m$. Как то следует из всего ранее сказанного, фактор неоднозначности



Ф и г. 66. Принцип снятия неоднозначностей.

По Харкери [6].

констатирует эту неоднозначность не внутри какого-либо набора эквивалентных атомов, а по отношению к разным наборам из эквивалентных атомов. Полное число сочетаний равно m , и это m представляет неоднозначность для пары атомов. Это позволяет нам выбрать начало произвольно возле какого-либо одного набора атомов A , например вблизи того набора, который определяется координатами x_1y_1 . Базисным атомом A у нас сейчас становится атом в положении $x_1y_1z_1$. Возможные же положения для атома B остаются $X_1Y_1Z_1, X_2Y_2Z_2, \dots, X_mY_mZ_m$, но атом B может находиться только в одном из этих m положений. Поэтому если мы построим (рассчитаем) m линейных патерсоновских синтезов: $P(X_1 - x_1, Y_1 - y_1, z)$, $P(X_2 - x_2, Y_2 - y_2, z)$, \dots , $P(X_m - x_m, Y_m - y_m, z)$, — то на одном из них должен появиться пик с высотой $P_{AB} = \int \varrho_A \varrho_B dV$ (в соответствии со сказанным в одном из следующих разделов этой главы). Те координаты XY , при которых синтез содержит ожидаемый пик, и определяет искомый набор координат атомов B . Этот метод снимает неоднозначность в отношении только данной пары атомов (наборов) A и B . Мы не получим разрешения неоднозначности в тех случаях, когда две разности координат x и y окажутся одинаковыми, например если

$$(X_p - x_1, Y_p - y_1) = (X_r - x_1, Y_r - y_1).$$

Еще одним путем для разрешения неоднозначности в импликациях будет двумерный патерсоновский синтез

$$P(xy) = \frac{1}{S} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hko}|^2 \cos 2\pi (hx + ky). \quad (7.14)$$

В отличие от харкеровского или импликационного синтеза на таком синтезе представлены и пики, порождаемые парами неэквивалентных атомов, и среди них должен быть пик, определяющийся парой атомов AB . Поэтому если импликацию, изображенную на фиг. 66, мы наложим на синтез $P(xy)$ таким образом, чтобы атом A совмещался с началом $P(xy)$, то на этом синтезе $P(xy)$ должен появиться пик в одном (под одним) из четырех положений: B_1 , B_2 , B_3 или B_4 . Координаты XY того положения, где пик (надлежащей высоты) действительно обнаруживается, и будут правильными координатами всего набора B .

САТЕЛЛИТНЫЕ ПИКИ НА ИМПЛИКАЦИОННЫХ ДИАГРАММАХ

Сателлитные пики, связанные со степенями операций вращения. Группы операций, связанные с осевой симметрией [чистые повороты, винтовые и инверсионные (зеркальные)], являются циклическими, и потому группу составляют лишь степени основной операции. Это приводит к ряду существенных следствий. В случае винтовых осей каждый атом какой-либо выбранной винтовой операцией связывается только с двумя другими атомами, а именно с одним сверху и с одним снизу. Таким образом, в этом случае мы имеем лишь два харкеровских вектора, отходящих от выбранного атома: один соответствует прямой операции, а другой — обратной. Длина обоих векторов одинакова, а угол между ними $\pi - \alpha = \pi - (2\pi/n)$. Для случая $n = 2$ оба вектора совпадают, а во всех других случаях они отличны. Таким образом, если отсутствуют другие усложняющие моменты, импликационные диаграммы для групп с чисто винтовыми осями просты и фактически каждый пик на импликационной диаграмме дает положение соответствующего атома в кристалле и нужно считаться лишь с рассмотренными ранее неоднозначностями.

Просты и не имеют усложнений импликационные диаграммы для $n=2$ или $n=3$ и для винтовых осей 4_1 , 4_2 , 4_3 , 6_1 и 6_2 . К сожалению, однако, возникают усложнения для осевых симметрий 4 , 6 , 6_2 , 6_3 и 6_4 . В этих пяти случаях (фиг. 67) мы имеем дело с той особенностью указанных осей, что они создают на одном и том же уровне не только атом, связанный с исходным первой степенью симметрической операции, но также еще один или более атомов, которые создаются высшими степенями той же симметрической операции (дополнительный атом при этом сносится из верхней ячейки трансляцией параллельной оси). Это порождает харкеровские векторы, дополнитель-

ные к тем двум, которые фигурировали в предыдущем абзаце. Различные случаи иллюстрируются на фиг. 67.

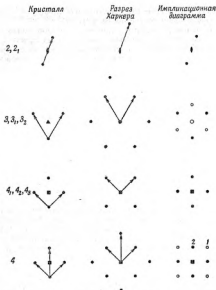
Дополнительные векторы усложняют интерпретацию харкеровских синтезов. Импликационная диаграмма содержит не только пики в местах расположения атомов плюс призраки по правилу неоднозначности, но также и добавочные пики в тех положениях, где не может быть атомов. Конечно, импликационные диаграммы для подобных групп симметрии легко проинтерпретировать, если имеется только один набор эквивалентных атомов, но с таким случаем мы встречаемся на практике исключительно редко. Обычно же в расщепляемом кристалле содержится несколько различных наборов атомов, и соответственно намного труднее и интерпретация диаграммы. Интерпретация облегчается при учете соотношений между разными наборами точек, причем нужно принимать во внимание как геометрию, так и сравнительные веса.

Затруднение, связанное с удвоением или утроением точек на нужных уровнях, может быть обойдено для симметрий b_2 , b_3 и b_4 , если, имея дело с этими случаями и симметрии, мы будем строить харкеровские синтезы для степеней основной операции, больших чем первая. Так, при симметрии b_3 мы можем проводить синтез, исходя из b_3^2 и соответственно строить $P(x, y, 0)$. Импликационная диаграмма тогда будет соответствовать $l = 3$. Подобным образом при симметриях b_2 и b_4 мы можем исходить из b_2^2 или b_4^2 и соответственно также строить $P(x, y, 0)$; получающаяся импликационная диаграмма будет соответствовать $l = 2$. При этих обходных приемах на диаграммах возникают лишь неоднозначности, характерные для соответственного l^1 .

¹ Изложение Бюргера требует объяснений. Для последовательных (на 60°) поворота вокруг оси 6-го порядка эквивалентным повороту (на 120°) вокруг (содержащейся в оси 6-го порядка) 3-ной оси, что в теории групп записывается в виде $6^2 = 3$, и точно так же три последовательных поворота на 60° вокруг той же 6-ной оси эквивалентны повороту (на 180°) вокруг (содержащейся в оси 6-го порядка) 2-ной оси, что записывается $6^3 = 2$. Таким образом, степенные повороты вокруг 6-ной оси оказываются поворотами вокруг низших осей: 3-ной и 2-ной.

При винтовых осях положение осложняется, а именно $b_2^3 = 3_1$, $b_3^2 = 2_1$ и т. д., но при многозакладных осях мы имеем интересные случаи, а именно $b_2^3 = 3$ и $b_3^2 = 2$ ($b_4^3 = 2$), когда вторая степень — двойной поворот вокруг оси b_2 — есть поворот вокруг чисто поворотной оси 3-го порядка, а тройной поворот вокруг оси b_3 есть поворот вокруг чисто поворотной оси 2-го порядка. Это можно записать в виде $b_2 = 3 \times 2_1$ и $b_3 = 2 \times 3$. Наличие чисто поворотных осей открывает возможность использовать в этих двух случаях харкеровские разрезы на нулевом уровне $P(x, y, 0)$; последние дадут нам в первом случае две тройки атомов (соответствующие двум уровням оси b_3), а во втором — три двойки атомов (соответственно трем уровням оси b_2), т. е. каждый раз мы будем иметь по шесть нужных нам точек на $P(x, y, 0)$ без спутников, и неоднозначность будет сводиться лишь к незначимо точным уровням для троек в одном случае и двоек во втором.

Наоборот, наличие винтовой оси 2_1 в случае оси b_3 портит (спутниками) «законный» для этого случая разрез $P(x, y, \frac{1}{2})$ (см. предпоследнюю строку на фиг. 67). То же имеет место при симметрии b_2 , если мы построим «законный» для этой симметрии разрез $P(x, y, \frac{1}{2})$ (ср. третью с конца строку на фиг. 67). — Прим. ред.

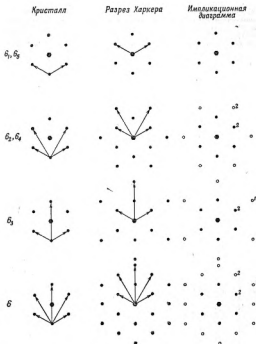


Фиг. 67. Определение положения точек в импликационной диаграмме, соответствующих точкам, которые в кристалле связаны различными родами осевой симметрии.

Те точки на импликационной диаграмме, которые отсутствуют в кристалле, отмечены пустыми кружками. Цифрами около кружков указаны относительные веса пиков в тех диаграммах, где они неопределяемы.

По Богтеру [3].

Возможно использовать это изменение характера неоднозначности на разных уровнях, чтобы получить критерий для распознавания и изъятия из поля зрения сателлитных пиков. Строим импликационные диаграммы для различных степеней одной и той же операции, т. е. на различных уровнях, для разных p . В каждой импликации имеется собственно импликация плюс ложная импликация, создаваемая неоднозначностью, плюс сателлитные пики. Те пики, которые общие для всех диаграмм, соответствуют истинным положениям атомов, тогда как ложные, как правило, находятся в разных положениях на импликационных диаграммах, соответствующих различным степеням некоторой операции. В разделе, посвященном конкрет-



Ф и г. 67 (продолжение).

ным структурным расшифровкам, мы иллюстрируем этот прием на импликационных диаграммах нефелина.

Основные особенности возможных импликационных диаграмм можно будет представить наиболее четко, построивши таковые для всех возможных осевых групп, а не только для индивидуально рассматриваемых осей. Существует всего лишь 21 пространственная группа, все операции которой сводятся к поворотам вокруг наборов осей, параллельных некоторому одному направлению. Основные характеристики импликационных диаграмм для этих групп

Остаток группы	Характерный элемент	n	Ось	m	Подгруппы, соответствующие отдельным элементам
$P2$	$P(xy\ 0)$	2	2	4	
$P2_1$	$P\left(xy\ \frac{1}{2}\right)$	2	2_1	4	
$G2$	$P(xy\ 0)$	2	2	2	
	$P\left(xy\ \frac{1}{2}\right)$	2	2_1	2	
$P3$	$P(xy\ 0)$	3	3	3	
$P3_1$	$P\left(xy\ \frac{1}{3}\right)$	3	3_1	3	
$P3_2$	$P\left(xy\ \frac{2}{3}\right)$	3	3_2	3	
$I3$	$P(xy\ 0)$	3	3	1	
	$P\left(xy\ \frac{1}{3}\right)$	3	3_1	2	
$\bar{P4}$	$P(xy\ 0)$	2	$\bar{4}^2 = 2$	4	
$I\bar{4}$	$P(xy\ 0)$	2	$\bar{4}^2 = 2$	2	
	$P\left(xy\ \frac{1}{2}\right)$	2	2_1	2	
$P4$	$P(xy\ 0)$	$\begin{cases} 4 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 4 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 \\ 4 \end{cases}$	$\begin{matrix} P2 \\ P4 \end{matrix}$
$P4_1$	$P\left(xy\ \frac{1}{4}\right)$	4	4_1	2	
	$P\left(xy\ \frac{3}{4}\right)$	2	$4_1^2 = 2_1$	4	
$P4_2$	$P\left(xy\ \frac{1}{2}\right)$	4	4_1	2	
	$P\left(xy\ \frac{3}{2}\right)$	2	$4_1^2 = 2_1$	4	
$P4_3$	$P\left(xy\ \frac{1}{4}\right)$	4	4_2	2	
	$P(xy\ 0)$	2	$4_2^2 = 2$	4	
$I4$	$P(xy\ 0)$	$\begin{cases} 4 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 4 \\ 4_2^2 = 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{matrix} I2 \\ I4 \end{matrix}$
	$P\left(xy\ \frac{1}{2}\right)$	$\begin{cases} 4 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 4_2 \\ 2_1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{matrix} I2 \\ I4 \end{matrix}$

Основные группы	Характеристический элемент	n	Оси	m	Подгруппы, содержащие сателлитные ядра
$P4_1$	$P\left(xy\frac{1}{4}\right)$	4	4_1	2	
	$P\left(xy\frac{1}{2}\right)$	2	$4_1^2 = 2_1$	2	
	$P(xy\ 0)$	2	2	2	
$P6$	$P(xy\ 0)$	$\begin{cases} 6 \\ 3 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 6 \\ 3 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 3 \\ 4 \end{cases}$	$P3, P2$ $P2, P6$ $P6, P3$
$P6_1$	$P\left(xy\frac{1}{6}\right)$	6	6_1	1	
	$P\left(xy\frac{1}{3}\right)$	3	$6_1^2 = 3_1$	3	
	$P\left(xy\frac{1}{2}\right)$	2	$6_1^3 = 2_1$	4	
$P6_2$	$P\left(xy\frac{1}{6}\right)$	6	6_2	1	
	$P\left(xy\frac{1}{3}\right)$	3	$6_2^2 = 3_2$	3	
	$P\left(xy\frac{1}{2}\right)$	2	$6_2^3 = 2_1$	4	
$P6_3$	$P\left(xy\frac{1}{3}\right)$	$\begin{cases} 6 \\ 3 \end{cases}$	$\begin{cases} 6_3 \\ 6_3^2 = 3 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 3 \end{cases}$	$P3_2$ $P6_3$
	$P(xy\ 0)$	2	$6_3^3 = 2$	4	
$P6_4$	$P\left(xy\frac{1}{3}\right)$	$\begin{cases} 6 \\ 3 \end{cases}$	$\begin{cases} 6_4 \\ 6_4^2 = 3_1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 3 \end{cases}$	$P3_1$ $P6_4$
	$P(xy\ 0)$	2	$6_4^3 = 2$	4	
$P6_5$	$P\left(xy\frac{1}{2}\right)$	$\begin{cases} 6 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{cases} 6_5 \\ 2_1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 4 \end{cases}$	$P2_1$ $P6_5$
	$P(xy\ 0)$	3	$6_5^2 = 3$	3	

собраны в табл. 26. В первом столбце таблицы даны символы каждой из 21 пространственных групп с исключительно параллельными осями. Во втором столбце указаны харкеровские сечения, возможные для каждой группы. В третьем приводятся возможные значения n , для которых может быть построена импликация. Для каждого n в следующих двух столбцах указываются соответствующие осевые симметрии и факторы неоднозначности. В последнем столбце указаны подгруппы (если такие имеются) данной пространственной группы, которые создают на импликационной диаграмме спутанные пики при данном способе (то или другое n) построения импликационной диаграммы.

Из таблицы легко видеть, что для ряда пространственных групп с осями, параллельными единственному направлению, осуществимы импликационные диаграммы, в которых нет ни трансляционной неоднозначности (т. е. $m = 1$), ни спутанных пиков (отсутствуют мешающие подгруппы). Это группы $R3$, $P6$, и $P6_2$. Совершенное качество групп $R3$ в этом отношении несколько портится наличием в ней неоднозначности, связанной с центросимметричностью (патерсоновских и харкеровских синтезов). Однако группа $R3$ совершенна и в этом отношении. Очевидно, что для всех осевых пространственных групп, подгруппами которых являются $R3$, $P6$, и $P6_2$, характерны импликационные диаграммы, пики которых в точности совпадают с положением атомов в кристаллической структуре. В частности, импликационные диаграммы непосредственно воспроизводят карту кристаллической структуры для следующих пространственных групп: $R3$, $P6$, $P6_2$, $P6_2$, $P6_2$. Для следующих осевых групп характерны импликационные диаграммы, являющиеся картой кристаллической структуры плюс центросимметричная «призрачная» структура: это $R3$, $R32$ и все кубические осевые группы, а именно: $P23$, $F23$, $I23$, $P2_13$, $I2_13$, $P43$, $P4_23$, $F43$, $F4_23$, $I43$, $P4_13$, $P4_23$ и $I4_13$. Полезную информацию в отношении этих групп содержат табл. 27 и 28.

Таблица 27

Группы симметрии без спутанных пиков вращения

Симметричный фактор неоднозначности	Центросимметричный фактор	Фактор трансляционной неоднозначности, n	Группы с параллельными осями
1	1	1	$R3$, $P6$, $P6_2$
2	2	1	$R3$
2	1	2	$C2$, $I4$, $P4_1$, $P4_2$, $P4_2$, $I4$
3	1	3	$P3$, $P3_1$, $P3_2$, $P6_2^*$
4	1	4	$P2$, $P2_1$, $P4_2^*$, $P6_2^*$, $P6_2^*$

* Спутанные отсутствуют только в подгруппе.

Таблица 28

Группы симметрии с сателлитными пиками вращения

Число наборов из сателлитных пиков	Фактор трансляционной несомmensимметрии, m	Группы с параллельными осями
1	1	$I4$, $P6_3^+$
1	2	$P4$
2	1	$P6_3^+$, $P6_3^-$
3	1	$P6$

* Имеется подгруппа без сателлитных пиков.

Основные выводы по данному разделу будут: для 18 групп из общего числа 21 осевых групп, в которых все оси параллельны (исключаются $P4$, $I4$ и $P6$), можно построить импликационную диаграмму, которая является картой-планом кристаллической структуры, повторенной m ($= 4, 3, 2$ или 1) раз за счет трансляций (и в случае тригональных кристаллов с отсутствующим центром симметрии, повторенной еще один раз за счет инверсии). Таким образом, для каждой осевой группы, в которую в качестве подгруппы входит одна из рассмотренных осевых групп с осями исключительно одного направления, существует импликационная диаграмма, которая представляет карту-план кристаллической структуры плюс $m-1$ накладывающихся призрачных структур (все они будут повторены еще раз в случае тригональных кристаллов соответствующим центром симметрии). В случае трех осевых групп $P4$, $I4$ и $P6$ все возможные импликационные диаграммы содержат добавочно такое же (или кратное) число сателлитных пиков, создаваемых содержащимися в этих группах подгруппами. Эти сателлитные пики легко распознать и отличить от несателлитных пиков.

Сателлитные пики, порождаемые симметрией отражения. Добавление отражательной симметрии в плоскостях, перпендикулярных к осям симметрии, не порождает никаких дополнительных пиков. Добавление плоскостей симметрии, параллельных осям симметрии, приводит к сателлитным пикам на импликационных диаграммах, но не во всех случаях. При общем рассмотрении этого вопроса будем считать все имеющиеся оси симметрии винтовыми (собственно винтовая компонента которых будет нулем в частном случае чисто поворотных осей), а все плоскости симметрии плоскостями скольжения (трансляционная компонента которых будет нулем в частном случае зеркальной плоскости). Пусть наш харкеровский синтез $P(\text{группы})$ построен для трансляционной компоненты винтовой оси p . Тогда, если только плоскость симметрии не содержит в себе трансляционной компоненты p , в кристалле нет добавочных атомов с соот-

ветствующей разностью уровней, и потому не создадутся новые межатомные векторы, отвечающие этой разности уровней, и соответственно на харкеровском синтезе не будет никаких новых пиков. В этом случае импликационная диаграмма будет картой структуры кристалла плюс те неоднозначности и те спутанные пики, которые разбирались нами в предыдущем разделе. Наиболее важны случаи 2-ной, 3-ной, 4-ной и 6-ной осей в сочетании с параллельными им плоскостями скольжения с компонентой скольжения $c/2$.

В том же случае, когда трансляционная компонента винтовой оси и параллельная компонента в плоскости скольжения одинаковы,



Фиг. 68. Возникновение спутанных пиков, обусловленных симметрией отражения.

Цифрой 2 отмечен пик с двойным уровнем.
По Коэтеру [3].

отражательная симметрия порождает на том же уровне добавочные атомы и в харкеровском синтезе появляются пики, соответствующие векторам, которые идут от данного атома как к его вращательному аналогу, так и к отраженному. При рассмотрении соответствующих примеров удобно различать два случая, определяющиеся тем, будут ли оси расположены в самой плоскости симметрии или только ей параллельны.

Ось симметрии лежит в плоскости симметрии. Фиг. 68 иллюстрирует простейший случай такого рода, а именно сочетание оси симметрии и двух плоскостей симметрии, из которых лишь одна характеризуется той же трансляционной компонентой, что и ось. Этот пример может служить основой для более сложных случаев. Черные кружки и обведенные (такие же кружки в кольце) представляют два набора, которые (внутри набора) связаны только 2-ной винтовой осью. Межатомные векторы (внутри каждого набора) стандартного рода и показаны в общих положениях соответствующей харкеровской и импликационной диаграммы. Налицо только один сорт межатомного вектора, создаваемый плоскостью скольжения, а именно вектор, перпендикулярный к плоскости скольжения; он показан в нижней части

диаграммы. Подобный вектор всегда создает пик в специальном положении на харкеровской диаграмме и на импликационной, а именно на центральной линии, перпендикулярной к следу плоскости. Его координаты равны $2\epsilon 0$ на харкеровской диаграмме и $\epsilon 0$ на импликационной. Поскольку соотношение масштабов импликационной и харкеровской диаграмм изменяется в зависимости от l , то всегда следует быть внимательным к геометрии расположения этого спутного пика в отношении истинных импликационных пиков, а не основываться только на координатах спутных пиков.

Достаточно часто, когда плоскость симметрии содержит в себе ось симметрии, эта последняя является поворотной осью 2-го, 3-го, 4-го или 6-го порядка. В этих случаях соотношения внутри элементарной ячейки подобны тем, которые имеют место в точечных группах $2mm$, $3m$, $4mm$ и $6mm$.

На фиг. 69 показаны соотношения между положениями атомов в кристалле и пиками на соответствующей харкеровской диаграмме, а также на импликационной для наиболее важных случаев, когда различные оси l -го порядка располагаются в плоскостях симметрии. Харкеровская диаграмма для каждой симметрии строится теми же приемами, как и в только что рассмотренном простейшем случае. Разбиваем атомы на два набора; внутри каждого из наборов атомы связаны лишь осевой симметрией, а атомы какого-либо одного набора связаны с атомами второго различными отражательными симметриями, связанными с плоскостями. Суммарное число межатомных векторов образуется: а) из векторов, связывающих между собой атомы одного и того же набора, б) из векторов, связывающих атомы одного набора с атомами другого через отражающие плоскости. Векторы группы «а» фиксируют на импликационной диаграмме точные позиции атомов в структуре (плюс альтернативные, соответствующие характеристическому числу l плюс равное разобранное спутные пики). Векторы группы «б» создают на харкеровской диаграмме пики в специальных положениях, а именно на нормалях к плоскости, порождающей в кристалле межатомный вектор группы «б». На импликационной диаграмме указанная прямая поворачивается из первоначального нормального к плоскости положения и создает пики, число которых определяется характеристическим числом l (см. табл. 23). Каждый поворот делает основную прямую нормальной к следующей плоскости симметрии из centrosymmetricheskoy группы. Пики, созданные концами этих векторов, на импликационной диаграмме не отсчитывают никаким возможным положениям атомов в структуре. Распознать их можно из их геометрических соотношений с пиками в общих положениях. На диаграммах, собранных на фиг. 69, в частности на харкеровских и на импликационных диаграммах, построены только спутные пики, создаваемые одной отражающей плоскостью из симметрического набора. Сплошными линиями изображены векторы, создаваемые в результате отражения. Прерывистыми линиями изображены лишь некоторые специально выбранные векторы, порождаемые осевой симметрией; они нужны для иллюстрации взаимосвязи между

Кристалл

Разрез Харкера

Импликационная диаграмма

2mm



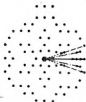
3m



4mm



6mm



Фиг. 69. Расположение сателлитных пиков в случаях симметрий 2mm, 3m, 4mm и 6mm.

В диаграммах с пиками разных высот последние указаны цифрами возле пиков. Точки (пикет) и элементы симметрии, которые отсутствуют в кристалле, показаны светлыми кружками.

По Корнелу [8]

векторами вращения и векторами отражения при создании единого узора из пиков вращения («истинных») и пиков-сателлитов. Отметим, что при $n > 3$ оба сорта векторов (и вращения, и отражения) порождаются также и степенными операциями. Эти векторы выделены фигурными скобками на графиках левой части фиг. 69.

Приемы анализа диаграмм, симметрия которых создается осями, лежащими в плоскостях симметрии, вытекают из графиков правой части фиг. 69. Чтобы связать сателлитные пики с несателлитными, которые порождаются единым симметричным набором атомов, прежде всего нужно фиксировать несателлитный пик. Если только соответствующий атом не находится в частном положении на одной из отражающих плоскостей, то это будет пик в общем положении, ближайший к началу. Из этого пика проводятся по паре линий к каждой из двух ближайших плоскостей симметрии кристалла (в случае $n = 3$ не принимаются во внимание ложные дополнительные плоскости, создаваемые центром симметрии в силу закона Фриделя; такие плоскости легко распознаются, поскольку на них не должно быть сателлитных пиков). Эти линии должны составлять с указанными плоскостями симметрии угол 90° при $n = 2$, угол $\pm 60^\circ$ при $n = 3$, угол $\pm 45^\circ$ при $n = 4$ и угол $\pm 30^\circ$ при $n = 6$. (При $n = 2$ каждая пара сливается в одну, что создает сателлитный пик с удвоенной высотой.) В точках пересечения этих пар линий с каждой плоскостью симметрии располагаются два сателлитных пика, создаваемых отражением для соответственных $n = 2, 3, 4$ и 6 (правые части фиг. 69).¹

На этом заканчивается процесс нахождения (построения) сателлитов для $n = 2$ или $n = 3$; при $n = 4$ или $n = 6$ создаются добавочные сателлиты, за счет степенных операций плюс соответствующие отражения. Рекомендуемые приемы для анализа этих дополнительных пиков основываются на факте (левая часть фиг. 69), что в случае 4-ной оси вектор, создающийся за счет отражения, будет общим для двух зон $n = 4$ и $n = 2$, тогда как в случае 6-ной оси такой же вектор будет общим для двух зон $n = 6$ и $n = 3$ и еще один вектор будет общим также для двух зон $n = 3$ и $n = 2$. Таким образом, внешние (более удаленные от начала) пики отражения, которые мы только что находили, оказываются также связанными с искомыми степенными сателлитными пиками. В случае 4-ной оси проводятся прямые, перпендикулярные к каждой из неэквивалентных плоскостей отражения через положения наружных сателлитных пиков, которые уже найдены вышеуказанными приемами. Эти две прямые пересекаются в степенном сателлитном пике. В случае 4-ной оси на этом анализ заканчивается. В случае 6-ной оси первой подгруппе отвечает $n = 3$. Чтобы найти соответствующий ей степенной пик из позиций двух наружных пиков — сателлитов отражения (по одному на каждой плоскости отражения),

¹ Эти пары линий могут быть равной длины и создавать сателлиты на плоскостях (линиях) симметрии на совершенно разных расстояниях от начала (на схемах случаи $n=3$, $n=4$ и $n=6$). — Прим. ред.

которые фиксированы указанными ранее приемами, проводятся две линии, каждая из которых составляет со своей плоскостью угол 60° (направление линий от центра диаграммы к ее периферии). Точка пересечения линий соответствует степенному пику-спутнику, создаваемому подгруппой с $n = 3$. Ромбы для $n = 3$ полностью определяются, и их внешние вершины дают положения спутничных пиков отражения, соответствующих $n = 2$. Через эти последние проводятся перпендикуляры к плоскостям симметрии, пересечения которых определяют положения степенных спутничных пиков для $n = 2$. На этом процесс для 6-ной оси заканчивается.

Разобранные приемы позволяют, исходя из пика в общем положении, найти места всех спутничных пиков, созданных одним симметрическим набором атомов. Обратно, зная их положения, мы сразу сможем исключить их из импликационной диаграммы и для дальнейшей расшифровки последней использовать исключительно несателлитные пики.

Если отчетливо представлять себе геометрические соотношения между пиками вращения и пиками отражения на импликационной диаграмме, то на последней можно всегда без особого труда проинтерпретировать случаи, когда симметрия сводится к оси n -го порядка, лежащей в плоскости. Единственное теоретическое затруднение возникнет, когда атомы, порождающие пики, находятся не в общем положении, а попадают в специальное положение на линии, проходящую через ось и нормальную к плоскости симметрии. В этом специальном случае пик, определяющий положение атома, находится в соответствующей точке импликационной диаграммы, но именно такое его положение говорит о том, что это, по-видимому, спутник. Все же его можно и должно отличить от спутников отражения, о которых говорилось выше, поскольку он геометрически не связан (как это подробно обсуждалось выше) ни с пиками в общем положении, ни с другими пиками на той же линии симметрии. Иллюстрирующий это положение пример из реально осуществленной расшифровки турмалина будет рассмотрен в одном из следующих разделов этой главы.

Случай, когда ось лишь параллельна плоскости симметрии, но не лежит в ней. В гл. 6 правило для фиксирования положений спутников отражения было дано для симметрии в двух измерениях. Аналогичное правило мы имеем и для симметрии в трех измерениях. Фиг. 70, *a* и *b* иллюстрируют соответствующий вывод для 2-ной оси, фиг. 71, *a* и *b* — для более общего случая, когда угол поворота равен α . Через r, s, t (фиг. 71, *a*) обозначим точки (атомы), симметрически связанные между собой винтовой осью A ; через r', s', t' обозначим точки, симметрически связанные другой винтовой осью A' и являющиеся отражением первых в плоскости симметрии R . Последнюю будем считать плоскостью скольжения с компонентами скольжения, параллельными осям A и A' и нормальными к ним. Как и при выводе соотношения (6.34), мы без труда можем представить вектор rr' , соответствующий отражению со скольжением, в виде суммы, а именно:

$$\vec{r}\vec{r}' = \vec{r}\vec{A} + \vec{A}\vec{A}' + \vec{A}'\vec{r}', \quad (7.15)$$

$$\vec{r}\vec{r}' = (\vec{r}\vec{A} + \vec{A}'\vec{r}') + \vec{A}\vec{A}'. \quad (7.16)$$

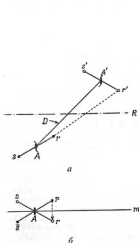
Но слагаемое в скобках, согласно фиг. 71, б (на которой изображена изогональная точечная группа), равно

$$\vec{r}\vec{A} + \vec{A}'\vec{r}' = \vec{r}\vec{r}', \quad (7.17)$$

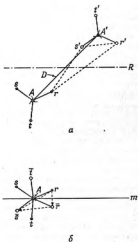
Подставляя (7.17) в (7.16), находим

$$\begin{aligned} \vec{r}\vec{r}' &= \vec{r}\vec{r}' + \vec{A}\vec{A}', \\ \vec{r}\vec{r}' &= \vec{r}\vec{r}' + \vec{D}. \end{aligned} \quad (7.18)$$

Здесь \vec{D} — вектор смещения, $\vec{A}\vec{A}'$ т. е. вектор, обусловленный отражением. Его можно разложить на компоненты $D_{||}$ и D_{\perp} , т. е. на компо-



Фиг. 70. Расположение спутникового ряда, создающегося плоскостью симметрии, параллельной 2-ой винтовой оси.



Фиг. 71. Расположение спутникового ряда, создающегося плоскостью симметрии, параллельной винтовой оси порядка выше 2-го.

ненту, параллельную оси A , и на компоненту, перпендикулярную оси A . Запишем (7.18) в более удобной форме:

$$r r' = r \bar{r} + D_{\parallel} + D_{\perp}. \quad (7.19)$$

Этот результат означает, что вектор отражения, создаваемый какой-либо отражающей плоскостью, будет в основном представлен соответствующим вектором в изогональной точечной группе плюс параллельная и нормальная составляющие вектора смещения между осями. Однако для учета всех сателлитов отражения этот результат нужно обобщить так, чтобы оказались включенными векторы между эквивалентными точками, которые не будут эквивалентными за счет только что разобранных отражения.

Чтобы получить это более общее соотношение, обратимся к вектору, связывающему r и s' (см. фиг. 71, а). Этот вектор может быть выражен через вектор $r r'$, входящий в (7.19); таким образом

$$\vec{r} s' = \vec{r} \vec{r}' + \vec{r}' s'. \quad (7.20)$$

Точечная группа, изогональная фиг. 71, а, содержащей винтовую ось и плоскость скольжения, изображена на фиг. 71, б. Если через τ мы обозначим величину хода (смещения, параллельного оси) винтовой операции $A_{\infty, \tau}$ на фиг. 71, а, то векторы на фиг. 71, а и б будут связаны соотношением

$$\vec{r} s' = \vec{r} \vec{s} + \vec{\tau}. \quad (7.21)$$

Далее вместо (7.20) мы находим

$$\vec{r} s' = \vec{r} \vec{r}' + \vec{r}' \vec{s} + \vec{\tau}. \quad (7.22)$$

Первое слагаемое уже было нами найдено в (7.19). Подставляя его значение в (7.22), имеем

$$\vec{r} s' = (\vec{r} \vec{r} + \vec{D}_{\parallel} + \vec{D}_{\perp}) + \vec{r}' \vec{s} + \vec{\tau} = \quad (7.23)$$

$$= \vec{r} \vec{r} + \vec{r}' \vec{s} + \vec{D}_{\parallel} + \vec{D}_{\perp} + \vec{\tau},$$

$$\vec{r} s' = \vec{r} \vec{s} + (\vec{\tau} + \vec{D}_{\parallel}) + \vec{D}_{\perp}. \quad (7.24)$$

Сейчас мы видим, что любому вектору отражения в точечной группе соответствует эквивалентный вектор в пространственной группе, смещенный на D_{\perp} в направлении, нормальном к оси, и на $\tau + D_{\parallel}$ в направлении, параллельном оси. Это обобщение теоремы 3 из гл. 6, полученное учетом величины хода винтовой оси. Таким образом, совокупность сателлитов отражения, которые создаются плоскостями симметрии, параллельными оси вращения, остается той же, что и их совокупность в изогональной точечной группе; это справедливо, если позиции всех этих сателлитов отнесены к началу, смещенному в отношении оси на вектор \vec{D}_{\perp} , и, кроме того, эти точки (пики) распределяются на последовательных уровнях, которые нор-

мельны к оси и разделены между собой межплоскостным расстоянием τ .

На основании (7.24) нельзя сказать, появится ли какой-нибудь определенный спутник (аналогичный одному из спутников изогональной точечной группы) на данном харкеровском разрезе или нет. Чтобы соответствующий вектор имел компоненту p (помещающую его конец на уровень харкеровского сечения), должно выполняться следующее условие:

$$p = \tau + \Omega_{\perp}, \text{ по модулю } \epsilon \quad (7.25)$$

(для харкеровского сечения, нормального к оси ϵ).

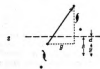
Некоторые примеры с спутниками отражения на харкеровских разрезах и на соответствующих импликационных диаграммах мы приводим на фиг. 72.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИМПЛИКАЦИОННЫХ ДИАГРАММ

Заключения, к которым мы пришли в предыдущих разделах, в наиболее компактной форме можно сформулировать следующим образом: импликационные диаграммы могут быть построены для любой пространственной группы с осевой симметрией плюс добавочная симметрия отражения или без таковой. Импликационная диаграмма является картой-проекцией кристаллической структуры, которая обычно (но не всегда) усложнена наличием пиков, не отвечающих положением каких-либо атомов в кристаллической структуре. Эти нежелательные пики можно разбить на две категории, а именно: альтернативные пики (связанные с неоднозначностью импликации) и пики-спутники.

Альтернативные пики (связанные с неоднозначностью) являются призрачными изображениями кристаллической структуры, которая повторяется центрами инверсии (только в случае симметрии с тройными осями) и трансляциями импликационной ячейки (но не трансляциями пространственной группы). Этот второй род неоднозначности (альтернативные пики) является следствием трансляционной симметрии кристалла. Число призраков (призрачных пиков) последнего рода и их расположение определяются числом операций в осевой группе симметрии. Часто бывает возможно разрешить имеющиеся неоднозначности с помощью несимметрических пиков (соответствующих парам атомов, не связанных симметрией) либо в $P(x\ y\ z)$, либо в $P(x\ y)$.

Пики-спутники отличаются от альтернативных тем, что они не являются призраками. Они неизменно возникают в положениях, где они легко могут быть распознаны, а затем исключены из поля зрения. Они бывают двух сортов: спутничные пики вращения и спутничные пики отражения. Спутники вращения располагаются по специальному мотиву (узору), который геометрически связан с узором, характерным для пиков несателлитов. Спутники отражения



Ф и г. 72. Возможные сочетания 2-ной винтовой оси с параллельными ей плоскостями симметрии и соответствующие импликационные диаграммы.

Точки (наки) и те оси симметрии в импликационной диаграмме, которые отсутствуют в кристалле, показаны слабыми линиями.

По Бюенге [3].

концентрируются на нормалях к отражающим плоскостям и также размещаются по легко распознаваемому мотиву.

Пики-спутники отсутствуют в пространственных группах, характеризующихся некоторыми видами чисто осевой симметрии. Их нет, когда харкеровский синтез строится для следующих групп симметрии: 2 , 2_1 , 3 , 3_1 , 3_2 , $\bar{3}$, 4 , 4_2 , 4_3 , $\bar{4}$, 6 , 6_2 и $6 = 3/m$. Они также отсутствуют для некоторых (не всех) харкеровских синтезов при симметрии 6_2 , 6_3 и 6_4 , а также при некоторых группах с осевой симметрией плюс плоскости скольжения с трансляционной компонентой параллельной оси. Во всех подобных случаях интерпретация импликационной диаграммы сравнительно проста, поскольку такая диаграмма представляет собой карту-проекции структуры плюс $m - 1$ накладывающихся призраков (значения m приводятся в табл. 7 и 10).

Для 6 -ных осей m равно единице, вследствие чего в пространственных группах с 6 -ными винтовыми осями одного из двух сортов, указанных выше, призраки отсутствуют совсем. В результате этого импликационная диаграмма является картой-проекцией кристаллической структуры для следующих групп: $R6_1$, $R6_2$, $R6_12$ и $R6_22$. Это справедливо и для группы $R3$ с той оговоркой, что соответствующая импликация сохраняет харкеровский пик в начале. Указанные особенности открывают возможность расшифровки кристаллов, принадлежащих к только что перечисленным группам симметрии, даже тогда, когда их элементарная ячейка сравнительно велика.

Помимо альтернативных пиков (неоднозначностей) и спутников, каждый харкеровский синтез $R(x\ y\ 0)$ содержит спутниковый пик в начале; этого дефекта лишены синтезы $R(x\ y\ r)$, если r отлично от нуля. Эта особенность при прочих равных обстоятельствах делает синтезы последнего рода предпочтительными. Когда по каким-либо причинам необходим синтез $R(x\ y\ 0)$, то всегда желательно сосчитать дополнительно и $R(x\ y\ r)$, если это не создает особых затруднений; последнее необходимо сделать для того, чтобы убедиться в наличии атома в начале или, наоборот, в его отсутствие.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП С ПОМОЩЬЮ ХАРКЕРОВСКОГО СИНТЕЗА

Общепринято думать, что обычные результаты рентгеноструктурного анализа не позволяют во всех случаях однозначно определить одну из 230 пространственных групп. На основе одних погасаний можно выделить 122 дифракционные группы [17]. Если в дифракционной группе содержится только одна пространственная, то, очевидно, она фиксируется однозначно, в противном случае сделать такое выделение по погасаниям невозможно. Основная причина неоднозначности

¹ В советских работах широко используются соответствующие таблицы Г. С. Жданова и В. А. Поспелова [ЖЭТФ, 15, 709 (1945)], а также М. А. Порай-Кошица [Г. Б. Бок и Я. М. А. Порай-Кошица, Практический курс рентгеноструктурного анализа, М., 1951]. — Прим. ред.

заключается в том, что методы, опирающиеся на погасания, в состоянии фиксировать лишь элементы симметрии, которые содержат в себе трансляционные компоненты. На одной проекции невозможно различить группы 1, 2 и m , группы 4 и $\bar{4}$ и точно так же группы $P3m1$ и $P31m$. В частности, в дифракционной группе $mm2P$ — — — одинаковые погасания и прочие качественные дифракционные эффекты создадут три группы: $P222$, $Pmm2$ и $P2/m2/m2/m$.

Харкеровский синтез может быть описан как количественная рентгеновская кристаллография, так как при его помощи можно различить все пространственные группы, за исключением одиннадцати энантиоморфных пар [10]. Другими словами, с помощью харкеровских синтезов можно сдвинуть рентгеновскую кристаллографию за тот крайний рубеж, который определялся обязательной центросимметричностью дифракционных эффектов. Харкеровский синтез может дать совершенно однозначные характеристики для элементов симметрии 2, m , для осей 4 и $\bar{4}$, а также и для других элементов симметрии. Все это в свою очередь связано с тем, что при расчете харкеровского синтеза используются количественные значения всех $|F_{hkl}|^2$ в противоположность обычной качественной рентгеновской кристаллографии, в которой критерием симметрии является лишь наличие или отсутствие определенных рефлексов.

Каким образом харкеровский синтез используется для фиксации пространственной группы, будет ясно из следующего примера. Установлено, что данный кристалл характеризуется дифракционной группой $mm2P$ — — —. Возможные пространственные группы: $P222$, $Pmm2$ и $P2/m2/m2/m$. Различие между ними может быть произведено по сателлитам отражения. Обозначая наличие этих сателлитных пиков буквой S и их отсутствие 0, увидим, что совокупность харкеровских синтезов по трем координатным осям даст нам следующие сочетания указанных символов:

$P222$	0 0 0
$Pmm2$	$S S 0$
$P \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$S S S$

Еще легче различить такие группы, как $P3m1$ и $P31m$. Различие между ними сводится к тому, что в первом случае зеркальные плоскости параллельны длинной диагонали ячейки, а во втором случае — короткой. Из фиг. 69, а именно из правой ее части, следует, что при 3-ней оси мы будем иметь в импликационной диаграмме плоскости симметрии, параллельные обоим направлениям, но истинные плоскости симметрии будут выделяться на импликационной диаграмме тем, что на них мы найдем пик-сателлиты. На ложных (не настоящих) плоскостях симметрии пик-сателлиты отсутствуют (на харкеровской диаграмме положение обратное). Поскольку длинные и короткие диагонали легко различимы на импликационной диаграмме, то подобный анализ приводит к немедленному установлению истинной

пространственной группы. В гл. 9 мы вернемся к приемам установления пространственных групп по патерсоновским синтезам, исходя из несколько отличных соображений.

НЕХАРКЕРОВСКИЙ ФОН

Хотя сам Харкер указал, что некоторые одномерные и двумерные патерсоновские синтезы могут использоваться для нахождения межатомных векторов между атомами, которые не связаны симметрией, тем не менее удобно принять следующее определение пиков:

Харкеровский пик отвечает межатомному вектору между эквивалентными атомами, т. е. между атомами, связанными симметрией.

Нехаркеровский пик — это максимум, отвечающий межатомному вектору между атомами или частями атомов, которые не эквивалентны, т. е. не связаны симметрией.

Одним из затемняющих или смущающих моментов на харкеровской и на импликационной диаграммах является наличие в них нехаркеровского фона. Он присутствует всегда, но в разной степени. Этот фон в некоторых случаях не слишком мешает интерпретации диаграммы, но иногда он может создавать пики, равные по высоте или даже превосходящие харкеровские пики. Поскольку в начале анализа кристаллической структуры мы обычно не знаем, с каким случаем мы имеем дело, то всегда опасно считать каждый пик на харкеровской диаграмме или на соответственной импликации харкеровским пиком. Мы особо останавливаемся на этом, поскольку желание считать каждый пик на харкеровской диаграмме харкеровским пиком обычно велико. Признание некоторых пиков нехаркеровскими также не должно означать, что все остальные, и, в частности, все сильные, пики будут харкеровскими.

Нехаркеровские пики — соответственный фон — отсутствовали бы (за исключением некоторых специальных случаев, на которых мы останавливаемся далее), если бы атомы были составлены из материи, концентрирующейся в отдельных дискретных точках. Происхождение фона в основном связано с тем, что электронная материя атома распределяется по сравнительно большому объему. В случае пары атомов, взаимно связанных симметрией и потому эквивалентных, каждая точка атома связана симметрической операцией с соответствующей точкой второго атома, и эта симметрическая операция определяет взаимное расстояние. Обычно, однако, некоторые части разных атомов случайно также связаны тем же вектором, хотя никаких соотношений симметрии здесь нет. Интегрирование, содержащееся в определении патерсоновской функции, распространяется на весь диаметр любого из эквивалентных атомов, но при неэквивалентных атомах это интегрирование распространяется лишь на те части двух атомов, которые отстоят на заданный отрезок с компонентами h и k . Как общее правило, в результате возникают пики, порожденные парой

неэквивалентных атомов и сравнительно более слабые, чем пики, создаваемые эквивалентными атомами. Это различие усугубляется еще и тем, что харкеровский вектор у эквивалентных атомов стягивает более плотные центры, тогда как в случае неэквивалентных атомов либо этот вектор стягивает лишь диффузные периферийные области двух атомов, либо в более благоприятном случае плотный центр одного атома с диффузной периферией второго, если только мы не будем иметь дело со случайным удачным совпадением трансляционного вектора симметрической операции с расстоянием между центрами неэквивалентных атомов.

Неэквивалентные атомы все же могут создавать мощные пики. Так пусть некоторый весьма тяжелый атом располагается на оси симметрии. Его харкеровское воспроизведение будет ником в начале ячейки и потому неразличимым в массе начального пика. Харкеровская диаграмма, построенная для этой оси, будет иметь сильные нехаркеровские пики для любого другого атома, координата z которого отличается от координаты z тяжелого атома точно на p , т. е. на ту долю трансляционной компоненты, для которой строится сечение Харкера. Соответствующие пики будут сильными даже в том случае, когда координата z второго атома лишь приблизительно равна указанному значению.

Еще один случай характерен для более простых структур или структур, возникающих в результате замещения различных атомов в простых структурах (структуры замещения). В таких структурах весьма часто соображения упаковки делают возможным нахождение всех атомов лишь на уровнях $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}$, но это как раз те разности уровней, для которых строятся харкеровские сечения в целях нахождения векторов между атомами, связанными различными поворотными или винтовыми осями. Во всех таких случаях на харкеровских диаграммах появляются интенсивные нехаркеровские пики. Хотя общего критерия для отличия харкеровских от нехаркеровских пиков не существует, мы всегда должны ожидать последние в кристаллах с простыми структурными мотивами, а также в кристаллах, в которых можно ожидать соотношения типа замещения с простейшими структурами. Особенно это относится ко всем сверхструктурам. В синтезах, для которых характерны спутательные пики, нехаркеровские пики не могут иметь спуталитов, которые подчинялись бы закономерностям соответствующей импликация, и это весьма способствует распознаванию нехаркеровских пиков.

Примеры с сильным нехаркеровским фоном даны Стерном и Биверсом [18] для структуры винной кислоты и Матисоном [19] для *DL*-метномина.

ВЫСОТЫ ХАРКЕРОВСКИХ ПИКОВ

В гл. 2 было показано, что значение патерсоновской функции $P(x, y, z)$ дается интегралом от произведений электронных плотностей на концах некоторого вектора (равного по величине и направлению

вектору, соединяющему начало ячейки с точкой $x y z$), который собирает эти плотности, перемещаясь по всему объему элементарной ячейки (сохраняя при этом постоянными свою длину и направление). Пусть этот вектор как раз стягивает два атома, связанные симметрией. Тогда высота патерновского пика (который одновременно будет и харкеровским пиком), его доля, создаваемая данными двумя атомами, будет равна

$$H_A = P(x y z) = \int_V \rho_A^2 dV. \quad (7.26)$$

Здесь V — объем атома A . Величина интеграла (7.26) от квадрата плотности по объему атома является почти постоянной характеристикой для каждого сорта атомов, и интерпретация харкеровских диаграмм была бы значительно облегчена при наличии таблицы таких величин для различных химических атомов. Соответствующие значения для атомов в состоянии покоя без труда подсчитываются, но они нуждаются в поправке на тепловое движение при комнатной температуре.

Функция (7.26) характеризуется большими значениями для компактных атомов и малыми для диффузных (рыхлых атомов). Отсюда следует, что харкеровские пики, вообще говоря, будут высокими для компактных катионов и низкими для диффузных — рыхлых анионов. Так, например, в силикатах, хотя атомы (ионы) кремния и кислорода почти изолектроны, тем не менее соответствующие им харкеровские пики резко отличаются. Пики атомов кремния весьма интенсивны, резки, тогда как пики атомов кислорода слабы и плохо выделяются на общем фоне. Это различие контрастности в таких случаях выражается еще сильнее (чем то следовало бы просто из высот пиков), поскольку пики атомов с большими объемами сводятся на нет постепенно и на больших площадях и больше теряют свои внешние очертания среди неровностей фона, чем это получается у пиков от небольших компактных атомов (катионов).

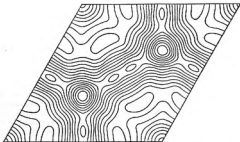
ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПЛИКАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

Импликационная теория была использована при расшифровке ряда кристаллических структур. Она была особенно успешна при фиксации уплотненных (более тяжелых) атомов в кристаллах, симметрия которых обуславливает низкое значение остаточной (чистой) неоднозначности m . В соответствии с этим эта теория главным образом использовалась при расшифровке гексагональных и ромбоэдрических кристаллов (ср. табл. 26—28 и относящиеся к этим таблицам соображения общего характера). Три примера использования импликационной теории, которые мы сейчас рассмотрим, относятся к указанной категории; во всех трех случаях значение остаточной трансляционной неоднозначности m равно единице. Первый пример характеризуется отсутствием сателлитов, во втором характерно наличие сателлитов вращения и в третьем — сателлитов отражения плюс неоднозначность, связанная с центросимметричностью.

Пространственная группа $R6_2$, n -гексадекан-мочевинный комплекс. Смит [8, 13] установил, что n -гексадекан-мочевина характеризуется пространственной группой симметрии $R6_2$, а это одна из тех нескольких пространственных групп, для которых харкеровское сечение является картой кристаллической структуры без неоднозначностей и без пиков-спутников. Размеры элементарной ячейки кристалла следующие:

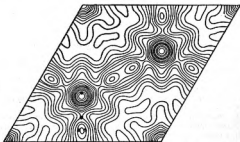
$$a = 8,230 \text{ \AA},$$

$$c = 11,005 \text{ \AA};$$



Ф и г. 73. Харкеровское сечение $P\left(xy\frac{1}{6}\right)$ для n -гексадеканмочевины.

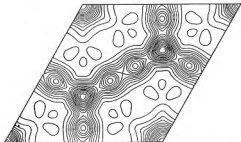
По Смит [8].



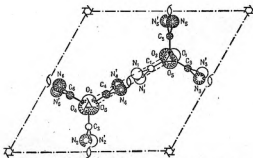
Ф и г. 74. Обостренное харкеровское сечение $^sP\left(xy\frac{1}{6}\right)$ для n -гексадеканмочевины.

По Смит [8].

в этой ячейке содержится шесть молекул мочевины. В соответствии с (однозакладной) 6-ной винтовой осью было построено харкеровское сечение $P(x, y, \frac{1}{6})$. Для этого синтез были использованы интенсивности из набора войсенбергограмм вращения вокруг одной оси с со значениями третьего индекса l от 0 до 5. Получившееся харкеровское сечение воспроизводится на фиг. 73. Было построено еще одно харкеровское сечение $^4P(x, y, \frac{1}{6})$ с использованием «обостренных» значений $^4|F_{hkl}|^2$ (см. гл. 4). Оно приводится на фиг. 74; на нем некоторые



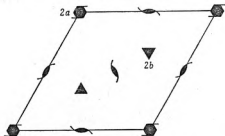
Ф и г. 75. Проекция электронной плотности $\rho(x, y)$ для n -гексаметиленимина.
По Сметсу [8].



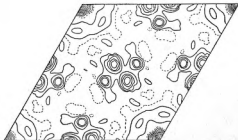
Ф и г. 76. Расшифровка фиг. 75 с указанием конкретных атомов.
По Сметсу [8].

ники разрешаются лучше, чем на фиг. 73. Используя известные данные о форме молекул мочевины и углерода, оказалось возможным успешно идентифицировать атомы структуры в «высоких» областях импликационной диаграммы; в результате была рассчитана диаграмма-карта электронной плотности $\rho(x, y)$ (фиг. 75). Ее расшифровка дается на фиг. 76. Совершенно очевидно выступает тесная связь между диаграммами на фиг. 74–76.

Пространственная группа $P6_3$, нефелин. Структура этого минерала $\text{KNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ была расшифрована Бюргером, Клейвом и Дон-



Ф и г. 77. Пространственная группа $P6_3$.



Ф и г. 78. Харкеровское сечение $P(x, y, 0)$ для нефелина, $\text{KNa}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

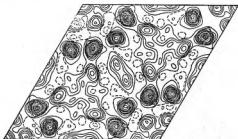
По Бюргеру, Клейву и Донкей [16] и по Хану и Бюргеру [20].

ней [4, 16] с помощью импликационной теории. Пространственная группа нефелина $P6_3$. Размеры элементарной ячейки следующие:

$$a = 10,01 \text{ \AA},$$

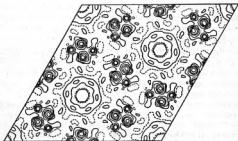
$$c = 8,41 \text{ \AA}.$$

В ячейке содержатся две весовые единицы $\text{KNa}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$. В ней в соответствии с пространственной группой $P6_3$ имеется лишь три сорта положений (фиг. 77):



Ф и г. 79. Хартеровское сечение $P\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right) = I_4\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$ для нефелина,
 $\text{KNa}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$

По Бюргеру, Клейну и Домей [16] и по Хану и Бюргеру [20].

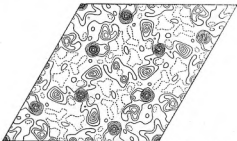


Ф и г. 80. Импликация $I_2(x\ y\ 0)$ для нефелина, $\text{KNa}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$

По Бюргеру, Клейну и Домей [16] и по Хану и Бюргеру [20].

- 2а: на винтовой оси 6_3 ,
 2б: на 3-них поворотных осях,
 6с: общие положения.

В ячейку входят 8 атомов Al, 8 атомов Si и 32 атома O, и поскольку ни одно из этих чисел не делится на 6, то по меньшей мере 2Al, 2Si, 2O, а также 2K должны занимать позиции 2а или 2б. Из-за недостатка места на осях, с которыми связаны эти частные положения, все прочие атомы, несомненно, распределяются по общим положениям 6с.



Фиг. 81. Проекция электронной плотности $\rho(x, y, z)$ для нефелина, $\text{KNa}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

По Бюргеру, Кэпелу и Давид [14] и по Хану и Бюргеру [20].

Табл. 26 показывает, что для данной пространственной группы можно получить харкеровские сечения в результате подсчета синтезов $P(x, y, 0)$ и $P(x, y, \frac{1}{2})$: один для чистой поворотной 3-ней оси и другой для 6-ной винтовой оси. Соответствующими импликациями будут $I_3(x, y, 0)$ и $I_6(x, y, \frac{1}{2})$. Для первой из них характерна тройная неоднозначность при отсутствии сателлитов, для второй — однократная неоднозначность (т. е. ее нет) и наличие сателлитов вращения. Синтез $P(x, y, 0)$ воспроизведен на фиг. 78, синтез $P(x, y, \frac{1}{2}) = I_6(x, y, \frac{1}{2})$ на фиг. 79. На фиг. 80 дана импликация $I_3(x, y, 0)$, получающаяся в результате соответственного преобразования $P(x, y, 0)$.

В импликации $I_6(x, y, \frac{1}{2})$ имеются пики-сателлиты, которые играют существенную роль при идентификации «настоящих» импликационных пиков. Каждый собственно («настоящий») импликационный пик сопровождается пиком-сателлитом, который имеет половинную высоту (в сравнении с импликационным пиком) и который на том же луче в два раза дальше отстоит от начала. Координаты собственно импликационных пиков и их сателлитов оказались следующими:

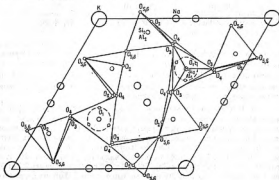
Пик	Сателлит	Отождествлен с
(0; 0)	(0; 0)	K
(0,43; 0)	(0,86; 0)	Na
(0,33; 0,09)	(0,66; 0,18)	Si ₂ + Al ₂

Авторы, приписывая указанные пики определенным атомам, исходили из допущения, что в структуре нефелина имеется тридимитовый каркас из Si, Al-тетраэдров. Для другого крупного пика на импликации $I_0(xy \frac{1}{2})$ отсутствует импликационный пик-сателлит, и, следовательно, это—нехаркеровский пик, порожденный парой атомов, не связанных между собой симметрией.

При наложении импликации $I_2(xy^0)$ на импликацию $I_0(xy \frac{1}{2})$ идентифицированные на последней пики, которые мы только что перечислили, все совпадают (перекрываются) с некоторыми пиками первой импликации. Это еще более подтверждает правильность положений, выбранных нами выше для части атомов. Всего мы пока разместили 8Na (+K), 6Al и 6Si из общего числа 8Na, 8Al, 8Si и 32O, т. е. остались неразмещенными 2Al, 2Si и все 32O. Поскольку ни 2, ни 32 на 6 не делится, то 2Al, 2Si и по меньшей мере 2O из их большого числа должны попасть либо на 6-ую винтовую ось, либо на 3-ние поворотные. Но положения на первой уже заняты атомами K, которые полностью используют имеющийся там объем; таким образом, мы вынуждены поместить 2Al, 2Si и 2O на 3-ние поворотные оси. Импликационный пик для атомов в этом положении необычно расширен. Авторы объяснили это тем, что соответствующие атомы непрерывно колеблются вокруг осей, попадая на них лишь в статистическом порядке. В дальнейшем были найдены доказательства этого предположения.

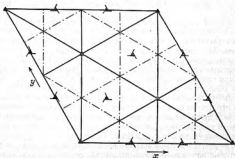
Применив таким образом основные положения импликационной теории и учитывая ограничения, налагаемые пространственной группой, мы сумели разместить все катионы и 2 атома O. Неразмещенными остались 30 атомов O. На основании известных координат атомов с установленными положениями были вычислены знаки всех F_{hkl} и построена первая диаграмма электронной плотности $\rho(x, y)$, на которой были видны все заданные нами атомы, и, кроме того, появились другие области со значительными ρ , которые были связаны нами с атомами O. Конкретные положения атомов O были выбраны так, чтобы эти атомы распределялись по высоким областям наиболее равномерно и при этом создавали тетраэдрическую координацию вокруг Si и Al. В результате совокупность тетраэдров действительно образовала тридимитоподобный каркас. По фиксированным таким образом координатам атомов ячейки снова были рассчитаны знаки F_{hkl} и построена новая проекция электронной плотности $\rho(x, y)$, на которой атомы O выделялись более четко. После ряда сменявших друг друга пересчетов величин F и построения следующей диаграммы электрон-

ной плотности $\rho(x, y)$ мы пришли к диаграмме, изображенной на фиг. 81, для которой дальнейшее изменение знаков уже было излишним. Расшифровка этой проекции дана на фиг. 82.



Фиг. 82. Расшифровка фиг. 81 с указанием конкретных атомов.
По Бюргеру, Клейну и Дювей [16] и по Хану и Бюргеру [20].

Пространственная группа $R\bar{3}m$, турмалин. Пространственная группа $R\bar{3}m$, характеризующая этот минерал, показана на фиг. 83. В группе имеются 3-ние поворотные оси и 3-ние винтовые, и поэтому для



Фиг. 83. Пространственная группа $R\bar{3}m$.
По Дювей и Бюргеру [11].

построения импликационных диаграмм можно использовать харкеровские сечения как $P(x \vee 0)$, так и $P(x \vee \frac{1}{2})$. Для обоих характерна трансляционная неоднозначность $M = 3$, но (косые) трансляции ромбоэдрической решетки сводят эту неоднозначность к остаточной — чисто трансляционной неоднозначности $m = 1$. На синтезе $P(x \vee 0)$ характерно выступает центросимметрическая неоднозначность, и она же характерна для $P(x \vee \frac{1}{2})$, хотя это синтез для ненулевого уровня¹. Это обусловлено присутствием в группе как правых винтовых осей, так и левых. На $P(x \vee 0)$ выступают сателлиты отражения, создающиеся на уровне 0 вертикальными плоскостями симметрии. То же имеет место и на $P(x \vee \frac{1}{2})$ за счет вертикальных плоскостей скольжения (см. только что сделанное примечание).

Хотя структура турмалина ромбоэдрическая, ее удобно рассматривать в гексагональной решетке; тогда ячейка утраивается по площади (и объему). Размеры этой ячейки для Mg-турмалина следующие:

$$\begin{aligned} a &= 15,95 \text{ \AA}, \\ c &= 7,24 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Три сорта частных и общих положений в ячейке этой пространственной группы (см. фиг. 83) отнесены нами к примитивной ромбоэдрической ячейке:

- 1a: на тройных поворотных осях,
- 3b: в зеркальных (вертикальных) плоскостях,
- 3c: общие положения.

Идеальная формула турмалина $\text{NaMg}_3\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{H}_3$. Подробное рассмотрение многочисленных существующих анализов показывает, что, несмотря на весьма большие вариации состава, число атомов O в ячейке остается постоянным, а именно 31, и точно так же остаются постоянными число атомов кремния, равное 6, и число атомов B, равное 3. Входящий же в формулу Na полностью или частично может быть замещен Ca или K, однако общее количество трех сортов атомов должно приблизительно равняться 1 на ячейку. Чрезвычайно сильно изменяются отношения количеств Mg, Al и Fe. Таким образом, отнюдь не очевидно, что Mg занимает трехкратные положения, а Al — шестикратные.

Чтобы сделать выводы из импликационных диаграмм, необходимо разобраться в расположении сателлитов. Импликация $I_3(x \vee 0)$ легко строится по харкеровскому сечению $P(x \vee 0)$. Для симметрии 3 m сателлиты атомов в общем положении были нами выделены на фиг. 69, здесь мы их показываем снова в нижней части фиг. 84. На этой же

¹ Здесь М. Бюргер ошибается. В ромбоэдрической решетке с косыми трансляциями от уровня 0 до $\pm \frac{1}{2}$ сечения на высотах $\pm \frac{1}{2}$ тождественны (со смещением нулевого пика в точку $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$) с нулевыми сечениями. Ниже Бюргер приходит к такому же результату косвенным путем. — *Прим. ред.*

фигуре показаны расположения сателлитов для случая, когда атом находится в специальном положении на оси X , и для случая, когда он находится в зеркальной плоскости симметрии.

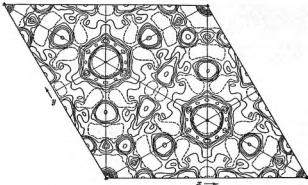
Структура турмалина была разрешена Дошкой и Бюргером [5, 11] с помощью импликационного анализа. Полный набор данных по



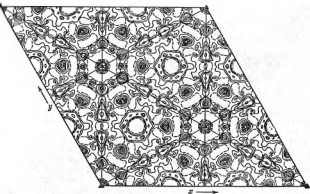
Фиг. 84. Соотношения между положениями атомов (точек) в кристаллической структуре, на харкеровской диаграмме и на импликационной диаграмме для различных комплексов группы $K3m$.

По Дошкой и Бюргеру [11], с исправлениями.

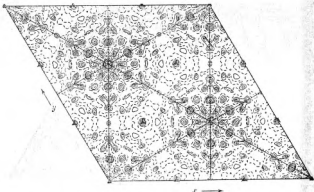
$|F_{\text{Am}}|^2$ был получен от светлого образца турмалина из Декальби (Нью Йорк), а также от образца черного турмалина из Андреасберга (Германия). В этом последнем образце максимальное количество магния замещено на двувалентное железо. Для магнетального турмалина было построено харкеровское сечение $P(x, y=0)$ (фиг. 85), которое сразу было трансформировано в импликацию $I_2(x, y=0)$ (фиг. 86). На фиг. 87 приводится построенная также разностная импликация, соответствующая замещению Mg на Fe. Разностная импликация является просто импликационной диаграммой для разностного патерсоновского синтеза, с которым мы познакомились подробно в гл. 5.



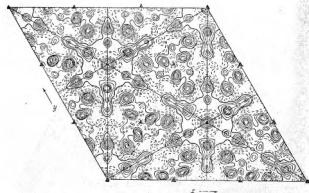
Ф и г. 85. Характерное сечение $R(x, y, 0)$ для турмалина, $\text{Na Mg}_2\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{H}_2$.
По Дюшай и Бюргеру [11].



Ф и г. 86. Изображение $I_1(x, y, 0)$ для турмалина $\text{Na Mg}_2\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{H}_2$.
По Дюшай и Бюргеру [11].

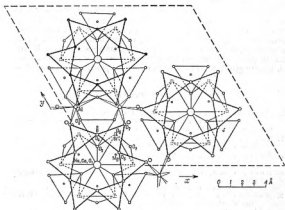


Ф и г. 87. Разности поглощения $\Delta \mu(x, y)$ для турмалина,
 $\text{Na Mg}_3\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{31}\text{H}_2$.
 По Дюшю и Бюргеру [11].



Ф и г. 88. Профили электронной плотности $\rho(x, y)$ для турмалина,
 $\text{Na Mg}_3\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{31}\text{H}_2$.
 По Дюшю и Бюргеру [11].

Наиболее высокие пики на импликационной диаграмме должны относиться к катионам Si, Al и Mg. Шесть выступающих пиков на импликации, а также их сателлиты расположены в соответствии со схемой, приведенной на средней части фиг. 84. Они отвечают атому в шестикратном общем положении, однако со специальным частным значением координаты $y = 0$. Достаточно очевидно, что этот пик



Фиг. 89. Расшифровка фиг. 88 с указанием конкретных атомов.

По Дювэй и Бордору [11].

(и вся шестерка аналогичных) должен быть связан с 6 атомами Si. Как указано, в андрасберговском турмалине атомы Mg замещены на двухвалентное железо. Разностная импликация для этой пары приведена на фиг. 87. Наиболее сильные пики в ней распределены так же, как это показано на верхней части фиг. 84, соответствующей атомам в трехкратных положениях на плоскостях симметрии. Таким образом, разностная импликация четко размещает три атома Mg(Fe). Случайно, однако (за счет специального значения координаты $y = 0$), положения атомов Mg как раз таковы, что они на импликации перекрываются сателлитами от 6 атомов Si. Из остающихся нерассмотренными наибольший пик — это протуберанец на кольце вокруг тройной винтовой оси, и его следует связать с 6 атомами Al.

После того как на основании импликаций определены положения 6Si, 6Al и 3Mg, из соображений, связанных с кратностью позиций

в группе $R\bar{3}m$, следует, что щелочной атом и один из 31 атомов О размещаются на 3-й поворотной оси (и точно так же из тех же соображений кратности следует, что все атомы В должны быть в плоскостях симметрии). Исходя из почти очевидного допущения, что каждый Si окружен четырьмя О по вершинам тетраэдра, а каждый Mg шестью О по вершинам октаэдра, нетрудно найти положения для всех остальных атомов О. В результате создается шестерная координация и вокруг шести атомов Al.

Таким образом, мы приходим к положению, когда у нас имеются все данные для построения первой предварительной проекции электронной плотности $\rho(x, y)$. Так как данная проекция нецентросимметрична, то фазами рассчитанных F_{Mg} будут не просто 0 и π , а всевозможные углы. Тем самым сильно затрудняется как самый расчет, так и уточнение карты. Заключительная диаграмма электронной плотности $\rho(x, y)$, а также ее расшифровка приводятся на фиг. 88 и 89.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harker D., Journ. Chem. Phys., 4, 381 (1936).
The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrrhotite, Ag_3SbS_3 .
2. Toussaint J., Bull. soc. chim. Belges, 54, 319 (1945).
Structures moléculaires de quelques composés aromatiques sulfurés.
3. Buerger M. J., Journ. Appl. Phys., 17, 579 (1946).
The interpretation of Harker syntheses.
4. Buerger M. J., Klein G. E., Hamburger G., Am. Mineralogist, 32, 197 (1947).
The structure of nepheline.
5. Hamburger G. E., Buerger M. J., Am. Mineralogist, 33, 532 (1948).
The structure of tourmaline.
6. Buerger M. J., Acta Cryst., 1, 259 (1948).
The ambiguity factor in implication theory.
7. Buerger M. J., Proc. Indian Acad. Sci., 20, 324 (1948).
Fourier aspects of implication theory.
8. Smith A. E., Journ. Chem. Phys., 18, 150 (1950).
The crystal structure of urea-hydrocarbon and thiourea-hydrocarbon complexes.
9. Norman N., Acta Chem. Scand., 4, 251 (1950).
The crystal structure of the epsilon isomer of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane.
10. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci. US, 36, 324 (1950).
The crystallographic symmetries determinable by x-ray diffraction.
11. Donnay G., Buerger M. J., Acta Cryst., 3, 379 (1950).
The determination of the crystal structure of tourmaline.
12. Buerger M. J., Acta Cryst., 3, 465 (1950).
Tables of the characteristics of the vector representations of the 230 space groups.
13. Smith A. E., Acta Cryst., 5, 324 (1953).
The crystal structure of the urea-hydrocarbon complexes.
14. Amorós J. L., Font-Altaba M., Anales real soc. españ. fis. y quim., 48(A), 89 (1952).
Expresión de las concentraciones vectoriales lineal y plana.

15. O'Daniel H., Hahn Th., Müller H., Neues Jahrb. Mineral., 1 (1953).
Zur Struktur von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; Untersuchung mit Patterson-Synthesen.
16. Buerger M. J., Klein G. E., Donnay G., Am. Mineralogist, 39, 803 (1954).
Determination of the crystal structure of nepheline.
17. Buerger M. J., Elementary crystallography, New York, 1956.
18. Stern F., Beevers G. A., Acta Cryst., 3, 341 (1950).
The crystal structure of tartaric acid.
19. Mathieson A. McL., Acta Cryst., 5, 332 (1952).
The crystal structures of the dimorphs of DL-methionine.
20. Hahn Th., Buerger M. J., Zs. Krist., 106, 308 (1955).
The detailed structure of nepheline, $\text{KNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

СОВОКУПНОСТИ ДИСКРЕТНЫХ ТОЧЕК И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ВЕКТОРНЫЕ СИСТЕМЫ

В двух последних главах рассмотрены некоторые приемы расшифровки функций Патерсона, основанные на использовании пиков, которые отвечают связанным симметрией парам атомов кристалла. Хотя указанные приемы полезны, однако они не дают общего подхода к расшифровке патерсоновских синтезов. Такому общему подходу и посвящается эта глава. В целях первоначального упрощения проблемы мы заменим в кристалле атомы конечных размеров точками. Для такого кристалла определим вид патерсоновской карты и разберем возможность ее расшифровки в этой упрощенной форме.

ВЕКТОРНЫЕ СИСТЕМЫ, ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ [6]

Основные системы. Рассмотрим систему точек a, b, c, \dots в пространстве любого числа измерений. Знак «+» пусть означает включение в набор некоторого члена. В таком случае система точек a, b, c, \dots запишется суммой $a + b + c + \dots$. Поскольку группировка членов не влияет на систему, т. е. $(a + b) + c = a + (b + c)$, то сложение ассоциативно. На систему не влияет и порядок записи членов: $a + b + c = a + c + b$, т. е. сложение, кроме того, и коммутативно.

В дальнейшем эту систему точек мы часто будем называть *основной системой*, чтобы подчеркнуть ее определяющий характер по отношению к векторной системе.

Векторы, векторное пространство и векторные точки. Пусть некоторый вектор, например от точки p до точки q , в основной системе обозначен \vec{pq} . Построим все возможные между точками основной системы векторы и перенесем их, каждый параллельно самому себе, в общее начало. Пространство, в котором отложены от одной точки все векторы основной системы, назовем *векторным пространством*. Точку на конце вектора \vec{pq} в этом векторном пространстве обозначим pq и будем рассматривать ее как некоторое «произведение» двух точек p и q основной системы. Так как $\vec{pq} \neq \vec{qp}$, то точка $pq \neq qp$ и, следовательно, такое умножение не перестановочно. Дистрибутивность умножения рассматривается ниже.

СВОЙСТВА МАТРИЦЫ ВЕКТОРНОЙ СИСТЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИЗОБРАЖЕНИЯМИ

Любой столбец или часть столбца в матрице векторной системы представляет совокупность (ринчевских) изображений определенной точки в точках, соответствующих строкам матрицы. Так, например, в (8.2) часть второго столбца

$$\begin{matrix} ab \\ db \\ eb \end{matrix}$$

представляет изображение точки b в точках a , b и c .

Соответствующие части двух любых столбцов представляют изображения фиксированного выбором этих столбцов отрезка прямой в точках, отвечающих строкам матрицы. Так, части второго и третьего столбцов

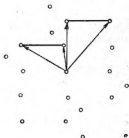
$$\begin{matrix} ab & ac & = & a(b+c) \\ db & dc & = & b(b+c) \\ eb & ec & = & c(b+c) \end{matrix} \quad (8.3)$$

образуют совокупность изображений отрезка $b+c$ в точках a , b и c . Из фиг. 92 и 93 видно, что набор изображений образуется параллельным смещением одного и того же отрезка, который имеется в основной системе. Аналогично соответствующие части l столбцов представляют совокупность изображений определенного l -угольника в точках строк матрицы. Эта совокупность изображений определяется параллельными смещениями одного и того же l -угольника основной системы.



Фиг. 92. Изображения отрезка, рассматриваемого из двух различных точек.

По Вюрсту [6].



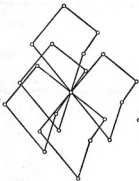
Фиг. 93. Два изображения, представленные на фиг. 92, в векторной системе.

По Вюрсту [6].

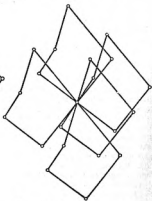
В приведенном выше рассуждении слова «столбцы» и «строки» из-за (анти-) симметрии матрицы можно поменять местами, и тогда мы придем по существу к другому аспекту этой симметрии. Так как

$$\begin{aligned}(a + b + c + \dots) p &= ap + bp + cp + \dots = \\ &= -pa - pb - pc - \dots = \\ &= -p(a + b + c + \dots),\end{aligned}\tag{8.4}$$

то отсюда вытекает, что знак минус указывает на инвертированное изображение, которое появляется при преобразовании исходного изображения в центре инверсии. Таким образом, для каждой совокупности



Фиг. 94. Объединение точек фиг. 91 в изображения, соответствующие строкам матрицы.



Фиг. 95. Объединение точек фиг. 91 в изображения, соответствующие столбцам матрицы.

изображений, представленной некоторым набором столбцов, векторная система содержит одновременно и их инвертированные изображения, т. е. их отражения в центре инверсии, которые представлены набором соответствующих строк.

Очевидно, что векторная система, полученная из n -точечной основной системы, может быть представлена как n изображений n -угольника, или же n изображений $(n - 1)$ -угольника плюс n изображений точки, или n изображений $(n - 2)$ -угольника плюс n изображений отрезка, или вообще как любой набор изображений, который может быть составлен из столбцов.

Интересным является первое из перечисленных представлений: n -изображений n -угольника. В этом случае n -угольник соответствует всей строке, а изображающие точки буквам столбца. Такое представление записывается следующим образом:

$$V(a + b + c + d + \dots) = a(a + b + c + d + \dots) + \\ + b(a + b + c + d + \dots) + \\ + c(a + b + c + d + \dots) + \\ + d(a + b + c + d + \dots) + \\ + \dots \quad (8.5a)$$

Это означает, что векторная система может быть представлена изображениями полной основной системы в каждой из точек той же основной системы. Соответствующая иллюстрация для векторной системы фиг. 91 приведена на фиг. 94. Вершины каждого из пятиугольников являются точками основной системы, показанной на фиг. 90¹.

Та же самая векторная система может быть представлена изображениями, отвечающими столбцам по точкам строки:

$$V(a + b + c + d + \dots) = (a + (a + (a + (a + \dots \\ + \quad + \quad + \quad + \\ b \quad b \quad b \quad b \\ + \quad + \quad + \quad + \\ c \quad c \quad c \quad c \\ + \quad + \quad + \quad + \\ d \quad d \quad d \quad d \\ + \quad + \quad + \quad + \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot)a \quad \cdot)b \quad \cdot)c \quad \cdot)d \quad (8.5b)$$

Эти изображения, отвечающие столбцам, выделены на фиг. 95. Нетрудно заметить, что изображения многоугольников, соответствующих столбцам (фиг. 95), являются инвертированными изображениями многоугольников, соответствующих строкам (фиг. 94). Это, в частности, показывает, что расшифровка функции Патерсона может привести либо к исходной структуре, либо к инвертированной (отражению исходной в центре инверсии), которые различаются в том случае, когда собственная симметрия кристаллической структуры (основной системы) не обладает центром симметрии.

РАСШИФРОВКА ВЕКТОРНЫХ СИСТЕМ ПУТЕМ ОБЪЕДИНЕНИЯ ТОЧЕК В МНОГУГОЛЬНИКИ

Существует целый ряд приемов расшифровки векторной системы, т. е. приемов получения основной системы из векторной. Два из них полностью используют все точки векторной системы. Эти приемы

¹ В свое время (гл. 4) мы с помощью n -угольника основной системы строили синтез Патерсона, т. е. решали обратную задачу. — Прим. ред.

подробно изложены ниже. При расшифровке векторных систем существенную помощь оказывает матрица векторной системы, которая изящно выявляет отдельные этапы расшифровки.

Объединение точек в набор («спектр») из разных многоугольников. Векторная система, полученная из n -точечной основной системы, может быть легко и быстро в $n - 1$ этап расшифрована до выделения из нее основной системы. Фиг. 96—99 иллюстрируют все $n - 1 = 4$ этапа для векторной системы (см. фиг. 91), полученной из 5-точечной основной системы (см. фиг. 90). Аналогичную методику можно применять к векторной системе с любым большим n , если включить необходимое число дополнительных этапов.

Первая стадия состоит в нахождении всех изображений некоторого отрезка. Для этого берется произвольная точка векторной системы и соединяется с началом; получается изображение отрезка, проходящего через начало, и далее разыскиваются все изображения этого отрезка (фиг. 96).

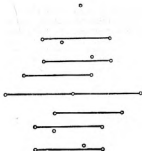
Такое построение хорошо иллюстрируется параллельными операциями в матрице векторной системы. Выписывая подробно матрицу векторной системы фиг. 91, полученной из 5-точечной основной системы фиг. 90, разобьем ее на 4 области, которые понадобятся нам ниже:

$$V(a + b + c + d + e) = \begin{array}{ccc|cc} aa & ab & ac & ad & ae \\ ba & bb & bc & bd & be \\ \hline ca & cb & cc & cd & ce \\ \hline da & db & dc & dd & de \\ ea & eb & ec & ed & ee \end{array} \quad (8.6)$$

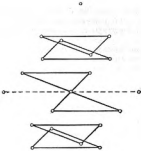
Для составления изображения первого отрезка может быть выбрана любая пара строк или столбцов, но переменной наименований, сопровождаемой перестановкой столбцов (и строк), любое выбранное изображение можно вывести в два последних столбца (это изменение наименований не является необходимым, но оно упрощает описание примера), и тогда последние столбцы примут вид

$$\begin{array}{ccc} ad & ae & a(d + e) \\ bd & be & b(d + e) \\ cd & ce & c(d + e) \\ dd & de & d(d + e) \\ ed & ee & e(d + e) \end{array} = \quad (8.7)$$

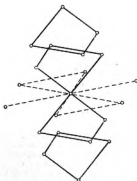
Две нижние строки представляют изображения отрезка $(d + e)$ в двух его концах. Так как допустима перемена наименований точек в основной системе, то отрезок от начала до *любой* точки векторной системы может быть отождествлен с одним из этих двух изображений. В нашем примере произвольно выбранный отрезок $\beta\beta + \beta d$ (см. фиг. 91) отождествлен с последним изображением из (8.7). Остальные точки в (8.7) можно идентифицировать (найти соответствующие им



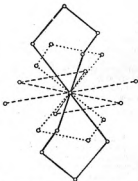
Ф и г. 96. Объединение точек векторной системы в спектр из многоугольников с числом вершин, равным 2.
По Бюргеру [4].



Ф и г. 97. Объединение точек векторной системы в спектр из многоугольников с числом вершин, равным 3.
По Бюргеру [4].



Ф и г. 98. Объединение точек векторной системы в спектр из многоугольников с числом вершин, равным 4.
По Бюргеру [4].



Ф и г. 99. Объединение точек векторной системы в спектр из многоугольников с числом вершин, равным 5.
По Бюргеру [4].

пары греческих букв на фиг. 91) простым выделением отрезков на фиг. 96, равных и параллельных первоначально выбранному отрезку. Этот прием локализует не только 5 выписанных в (8.7) отрезков, которые покрывают часть матрицы (8.6), расположенную справа от вертикальной штриховой линии, но также и три отрезка из левой нижней части (8.6), которые в матрице (анти-) симметричны отрезкам верхней правой части (8.6) (и поэтому в векторной системе на фиг. 96 являются их инвертированными изображениями и, следовательно, параллельны им). Векторная система фиг. 96 объединена теперь в восемь отрезков плюс шесть (отличных от начальной) точек, которые еще не соединены в отрезки.

На этом этапе с изображениями отрезка связаны все точки матрицы (8.6), кроме шести точек верхней левой ее части. Из восьми изображений отрезка концы двух совпадают с началом¹. Если теперь к какому-либо из шести не проходящих через начало изображений отрезка добавить точку из той строки матрицы, в которой записан сам этот отрезок, то образуется треугольник, все изображения которого можно разыскивать. Одну точку из нужной строки легко найти — это точка главной диагонали матрицы, которая соответствует начальной точке (см. фиг. 96). Очевидно, удобнее всего диагональную точку добавить в третьей снизу строке, тогда образуется треугольник $ee + ed + ee = e(c + d + e)$. Из остальных не содержащих начальной точки изображений отрезка и из еще не использованных точек строим изображения как этого треугольника, так и инвертированного, т. е. связанного с ним центром симметрии. Объединение точек матрицы приобретает вид

$$\begin{array}{cc}
 aa & ab & \boxed{ac} & \boxed{ad} & \boxed{ae} \\
 ba & bb & \boxed{bc} & \boxed{bd} & \boxed{be} \\
 \boxed{ca} & \boxed{cb} & \boxed{cc} & \boxed{cd} & \boxed{ce} \\
 \boxed{da} & \boxed{db} & \boxed{dc} & \boxed{dd} & \boxed{de} \\
 \boxed{ea} & \boxed{eb} & \boxed{ec} & \boxed{ed} & \boxed{ee}
 \end{array} . \quad (8.8)$$

В самой векторной системе (см. фиг. 96 и 97) этот этап состоит из двух шагов: 1) прибавление начальной точки к *любому* не содержащему ее изображению отрезка и 2) нахождение среди еще неиспользованных точек для каждого из остальных не связанных с началом изображений отрезка такой точки, которая вместе с этим изображением составит треугольник, равный полученному при первом шаге.

¹ Поскольку эти две точки лежат на главной диагонали. — Прим. ред.

Подобным образом добавляя еще одну точку к любому не соединенному с началом изображению треугольника, мы получим изображение четырехугольника. Очевидной точкой для такого добавления и сейчас будет точка на главной диагонали. Наиболее удобно диагональную нулевую точку добавить к четвертой снизу строке матрицы, что ведет к образованию четырехугольника $bb + bc + bd + be = b(b + c + d + e)$. Строим изображения этого и инвертированного четырехугольников путем добавления неиспользованной точки из верхней строки матрицы к треугольнику той же строки. Такое добавление определяет изображения четырехугольника в четырех последних столбцах матрицы. После этого «спектр» из многоугольников в матрице выглядит следующим образом:

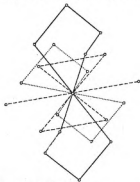
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} aa \\ ba \\ ca \\ da \\ ea \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 ab & ac & ad & ae \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 bb & bc & bd & be \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 cb & cc & cd & ce \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 db & dc & dd & de \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 eb & ec & ed & ee \\
 \hline
 \end{array}
 \end{array} \quad (8.9)$$

Эквивалентные операции в векторной системе (фиг. 97 и 98) состоят из присоединения начальной точки к *любому* не включающему ее треугольнику и нахождения для каждого не содержащего в себе начала изображения треугольника такой точки, которая вместе с ним образует четырехугольник, аналогичный первому, у которого одна из вершин является началом.

На заключительной стадии начальная точка добавляется к паре связанных инверсий четырехугольников (см. фиг. 98), которые не проходят через начало, и тогда векторная система принимает вид, показанный на фиг. 99, а матрица разбивается на следующие блоки:

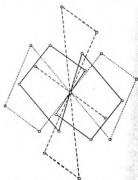
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} aa \\ ba \\ ca \\ da \\ ea \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 ab & ac & ad & ae \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 bb & bc & bd & be \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 cb & cc & cd & ce \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 db & dc & dd & de \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 eb & ec & ed & ee \\
 \hline
 \end{array}
 \end{array} \quad (8.10)$$

Векторная система теперь состоит из изображения точки в себе, изображения отрезка в одном из его концов, изображения треугольника в одной из его вершин, изображения четырехугольника в одной из его вершин, изображения пятиугольника в одной из его вершин и плюс инвертированные (отраженные в центре симметрии) изображения перечисленных многоугольников. Другими словами, векторная система синтезирована в «спектр» изображений многоугольников с возрастающими n , и каждое из них есть изображение в какой-либо



Фиг. 100. Второе решение, альтернативное расшифровке фиг. 99.

По Бюргеру [6].



Фиг. 101. Третье решение, альтернативное расшифровке фиг. 99.

По Бюргеру [6].

одной вершине того же самого многоугольника плюс инвертированный (связанный центром симметрии) «спектр». Многоугольник высшего ранга содержит все точки основной системы. Это первая строка или первый столбец в (8.10). Один из двух пятиугольников фиг. 99 повторяет расположение точек основной системы (см. фиг. 90), а другой — точек инвертированной системы, которая является отражением первой в центре симметрии.

Выбор того или иного конкретного многоугольника, к которому добавляется начальная точка на каждом этапе, является несущественным. Еще две альтернативные расшифровки одной и той же векторной системы показаны на фиг. 100 и 101.

Объединение точек в одинаковые многоугольники. Как было указано выше, существует другой способ, позволяющий из векторной системы в $n - 1$ этап легко и быстро выделить исходную n -точечную основную систему; результат этого способа — объединение точек в n одинаковых n -угольников, а именно тех, которые фигурируют в (8.5). Этапы

расшифровки для векторной системы фиг. 91, соответствующей 5-точечной основной системе фиг. 90, представлены на фиг. 102—105.

Первый этап состоит в соединении с началом любой несовпадающей с началом точки системы и отыскании изображений полученного отрезка. В этой части анализ идентичен тому, что делалось на первом этапе только что описанного метода объединения точек. Результат такого анализа показан на фиг. 102, и соответственно с этим из матрицы выделяются блоки с изображением отрезков

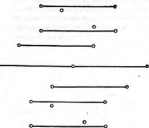
$$\begin{array}{ccc}
 aa & ab & ac \\
 ba & bb & bc \\
 ca & cb & cc
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 ad & ae \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 bd & be \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 cd & ce \\
 \hline
 \end{array}
 \cdot
 \quad (8.11)$$

$$\begin{array}{|c|}
 \hline
 da \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline
 db \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline
 dc \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 dd & de \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline
 ed & ee \\
 \hline
 \end{array}$$

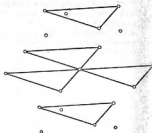
Сейчас мы видим в матрице восемь изображений отрезка и среди них две тройки изображений, не проходящих через начало. Из них одну тройку можно рассматривать как правые изображения, а другую — как левые, энантиоморфные первым; оставшиеся два изображения содержат начало и могут рассматриваться как правые или левые по желанию. Так как правые и левые параллельные отрезки неразличимы сами по себе, то восемь полученных изображений нельзя классифицировать и разделить на этом этапе, но уже на следующем одна из двух троек энантиоморфных отрезков будет отброшена. Любой отрезок из (8.11), не содержащий начала, добавлением точки (третьей вершины) можно сделать основанием треугольника. Для такого добавления удобно использовать начальную, расположенную на главной диагонали матрицы точку, так как ее легко идентифицировать и в матрице, и в векторной системе. Добавляя эту точку к изображению отрезка в средней строке последних двух столбцов (8.11), мы получим треугольник $ec + ed + ee = e(c + d + e)$. Изображения этого треугольника занимают в матрице следующие блоки:

$$\begin{array}{ccc}
 aa & ab & \begin{array}{|c|c|} \hline ac & ad & ae \\ \hline \end{array} \\
 ba & bb & \begin{array}{|c|c|} \hline bc & bd & be \\ \hline \end{array} \\
 ca & cb & \begin{array}{|c|c|} \hline cc & cd & ce \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \cdot
 \quad (8.12)$$

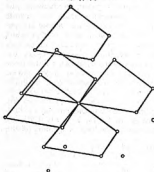
$$\begin{array}{ccc}
 da & db & \begin{array}{|c|c|} \hline dc & dd & de \\ \hline \end{array} \\
 ea & eb & \begin{array}{|c|c|} \hline ec & ed & ee \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$



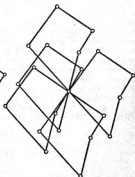
Ф и г. 102. Объединение точек векторной системы в одинаковые многоугольники с числом вершин, равным 2.
По Боргеру [6].



Ф и г. 103. Объединение точек векторной системы в одинаковые многоугольники с числом вершин, равным 3.
По Боргеру [6].



Ф и г. 104. Объединение точек векторной системы в одинаковые многоугольники с числом вершин, равным 4.
По Боргеру [6].



Ф и г. 105. Объединение точек векторной системы в одинаковые многоугольники с числом вершин, равным 5.
По Боргеру [6].

Чтобы образовать все пять изображений, необходимо использовать две точки одного из энантиоморфных изображений отрезка в (8.11). Для построения треугольника в векторной системе начальная точка может быть добавлена к *любому* отрезку (см. фиг. 102, 103). В примере произвольно выбран отрезок, ближайший к началу и расположенный несколько выше его, что синтезирует треугольник с вершиной, обращенной *вниз*. Если выбрать отрезок, ближайший к началу *снизу*, то это определит инвертированный (центросимметричный первому) треугольник с вершиной, обращенной *вверх*. Разбираемый здесь метод в этом случае привел бы к конечному результату, энантиоморфному первому. Из матрицы (8.12) видно, что можно образовать пять равных и параллельно расположенных изображений треугольника. Как указывалось выше, это требует использования точек одного из энантиоморфных изображений отрезка. Локализация пяти изображений треугольника автоматически идентифицирует все пять правых изображений отрезка предыдущего этапа и исключает из дальнейшего рассмотрения три «лишних» левых изображения, которые мы сразу разлагаем на образующие их точки. Две из этих освободившихся точек присоединяются, как описано выше, к двум треугольникам, имеющим вершины в начале, остальные четыре используются в последующем построении изображений.

На следующем этапе добавления точки к любому из двух треугольников, не проходящих через начало, образуется четырехугольник. В матрице и в векторной системе (см. фиг. 103) можно использовать для образования четырехугольника легко идентифицирующуюся начальную точку. После этого строятся остальные четыре изображения четырехугольника, и матрица разбивается на соответствующие им блоки.

$$\begin{array}{l}
 aa \quad \begin{bmatrix} ab & ac & ad & ae \end{bmatrix} \\
 ba \quad \begin{bmatrix} bb & bc & bd & be \end{bmatrix} \\
 ca \quad \begin{bmatrix} cb & cc & cd & ce \end{bmatrix} \\
 da \quad \begin{bmatrix} db & dc & dd & de \end{bmatrix} \\
 ea \quad \begin{bmatrix} eb & ec & ed & ee \end{bmatrix}
 \end{array} \quad (8.13)$$

Соответствующие операции в векторной системе (фиг. 103) состоят в добавлении начальной точки к одному из двух не связанных с началом треугольников с образованием четырехугольника, проходящего через начало (фиг. 104), и последующего построения обычным путем еще четырех изображений этого четырехугольника.

Заключительная стадия объединения точек векторной системы в n -угольники выполняется присоединением начальной точки к единственному в (8.13) четырехугольнику, не содержащему диагональной точки, а именно к изображению, отвечающему первой строке матрицы.

Образуется пятиугольник, причем остальные четыре строки являются изображениями этого же пятиугольника. Теперь все точки матрицы объединены в пятиугольники

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline aa & ab & ac & ad & ae \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline ba & bb & bc & bd & be \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline ca & cb & cc & cd & ce \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline da & db & dc & dd & de \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline ea & eb & ec & ed & ee \\ \hline \end{array} . \quad (8.14)$$

В векторной системе соответствующими операциями будут образование пятиугольника добавлением начальной точки к единственному не проходящему через начало четырехугольнику и нахождение изображений этого пятиугольника. Результат показан на фиг. 105.

Совокупность вершин каждого из пятиугольников фиг. 105 идентична исходной основной системе фиг. 90 или ее отражению в центре симметрии (инвертированной системе), что зависит от начального выбора отрезков и треугольников. Для любой системы с большим числом точек это объединение можно выполнить с помощью необходимого числа дополнительных этапов.

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В предыдущем изложении мы молчаливо ограничивались непериодическими основными и их векторными системами. Обращаемся теперь к краткому рассмотрению периодических систем точек и соответствующих векторных систем.

Для выявления их особенностей рассмотрим фиг. 106, на которой показана простая основная система (два периода), и фиг. 107 — с соответствующей векторной системой. В основной системе выбираем элементарную ячейку с каким-либо характерным для этой системы мотивом, например $a + b + c$. Рассмотрим произведения, составленные точками набора $a + b + c$ и любым трансляционно идентичным набором $a' + b' + c'$. Если T — трансляция, которая связывает эти наборы, то произведения точек из разных наборов будут

$$\begin{array}{lll}
 aa' = aa + T, & ba' = ba + T, & ca' = ca + T, \\
 ab' = ab + T, & bb' = bb + T, & cb' = cb + T, \\
 ac' = ac + T, & bc' = bc + T, & cc' = cc + T.
 \end{array} \quad (8.15)$$

Простейший анализ этих произведений позволяет сделать некоторые очевидные заключения:

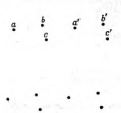
1. Векторная система периодической основной системы состоит только из векторной системы точек для единственной основной

ячейки по модулю Γ (где Γ — трансляционная группа основной системы).

2. Векторная система тоже является периодической и характеризуется той же решеткой, что и основная система.

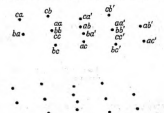
3. Все точки периодической векторной системы определены векторами мотива основной системы, и не возникает никаких дополнительных векторных точек, которые можно было бы отнести за счет векторов между неэквивалентными точками из разных связанных трансляциями наборов.

Из последнего пункта следует, что для расшифровки периодической векторной системы, т. е. для выделения из нее периодической



Фиг. 106. Простая основная система (два периода).

По Боргеру [9].



Фиг. 107. Векторная система, соответствующая основной системе, изображенной на фиг. 106.

По Боргеру [9].

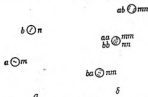
основной системы, достаточно рассмотреть область периодической векторной системы, простирающуюся от начальной точки не далее одной трансляции решетки. Если набор точек внутри этой области анализируется одним из описанных выше методов, то результат полученной расшифровки состоит из точек внутри одной элементарной ячейки основной системы или из точек инвертированной системы, связанной с первой центром симметрии.

ОБОБЩЕНИЕ НА СИСТЕМЫ ВЗВЕШЕННЫХ ТОЧЕК

Взвешенные точки. До сих пор в изложении теории векторных систем мы ограничивались рассмотрением векторных систем, соответствующих основным системам из дискретных единичных (единичного веса) точек. Теорию легко обобщить на системы из дискретных же, но взвешенных точек.

Пусть в основной системе фиг. 108, a и b — любые две точки, каждую из которых мы будем рассматривать как слившиеся соответственно m и n единичных точек. Тогда каждая из m точек a порождает изображение каждой из n точек b . Поэтому в векторной системе

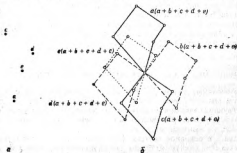
(фиг. 108, б) в изображения ab сливаются $лл$ (совпадающих) точек. Это изображение можно рассматривать как $лл$ совпадающих единичных точек или же (словесная альтернатива) как одну точку веса $лл$. Аналогично, инвертированное изображение ba содержит $лл$, а начальная точка $лл + лл$ совпадающих точек. Вес $л$ всегда связан с положением a , вес $л$ — с положением b , вес $лл$ — с ab и т. д. Так как символы a, ab, \dots всегда соответствуют определенным весам $л, лл, \dots$, то,



Фиг. 108. a — две точки: a с весом $л$ и b с весом $л$; b — векторная система для данных точек с указанием их весов.

очевидно, достаточно написать лишь символ изображения, чтобы обозначить не только положение точки, но также и ее вес.

Внешние изображения. Если применить все только что сказанное к выделению основных систем из взвешенной векторной системы, то очевидно, что каждое полное изображение решения оказывается взвешенным. Так, например, при расшифровке векторной системы путем объединения ее точек в одинаковые многоугольники фиг. 109



Фиг. 109. Основная система, представленная на фиг. 90, со внешними точками (a) и ее внешние изображения в векторной системе (b).

каждое решение (многоугольник) в общем случае характеризуется собственным весом. Различные изображения многоугольника у нас были

$$\begin{aligned}aa + ab + ac + ad + ae &= a(a + b + c + d + e) \\ba + bb + bc + bd + be &= b(a + b + c + d + e) \\ca + cb + cc + cd + ce &= c(a + b + c + d + e) \\da + db + dc + dd + de &= d(a + b + c + d + e) \\ea + eb + ec + ed + ee &= e(a + b + c + d + e)\end{aligned}\quad (8.16)$$

Сейчас мы видим, что изображения пятиугольника $(a + b + c + d + e)$ имеют пять различных весов, которые пропорциональны a , b , c , d и e .

Расшифровка взвешенных точечных систем. Точечные взвешенные векторные системы можно расшифровывать таким же способом, как системы из дискретных единичных точек, с условием: тщательного учета при каждой операции весов исходных и результирующих точек.

Применение к расшифровке патерсоновских карт. Патерсоновские карты, вообще говоря, не рекомендуется расшифровывать методами, разработанными для точечных систем; и в гл. 10 дается более подходящий для них метод. Но все же интерпретация некоторых простых патерсоновских карт возможна методами, разработанными для точечных систем. Для этого всегда желательно иметь обостренную патерсоновскую функцию, которую можно сделать более близкой к точечной системе. Способы вычисления обостренных функций Патерсона были разобраны в гл. 4.

ГОМОМЕТРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Возможность того, что построенная патерсоновская функция будет соответствовать двум различным кристаллическим структурам, была рассмотрена раньше в гл. 4. Различные структуры, имеющие одинаковые патерсоновские функции, были нами названы гомометрическими структурами. Аналогично различные основные системы, имеющие одинаковые векторные системы, можно назвать гомометрическими системами.

Если векторная система расшифровывается до выделения основной системы любым из изложенных выше методов, то альтернативные гомометрические решения, если они существуют, автоматически будут содержаться в результате.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе рассмотрены основные особенности теории векторных систем. Мы остановились на них весьма подробно не потому, что они дают метод расшифровки функций Патерсона. Главной нашей

целью было показать в упрощенной форме некоторые основные соотношения между структурой кристалла и его патерсоновской функцией, и эти результаты будут полезны в последующих главах.

Одним из выводов теоретического рассмотрения было то, что векторная система дискретных точек может быть разрешена до получения из нее основной системы. Если не учитывать технические трудности, то это означает, что функцию Патерсона, соответствующую структуре из дискретных атомов, можно расшифровать. Тот факт, что из дифракционных данных всегда можно вычислить патерсоновскую функцию, которая, по крайней мере принципиально, может быть расшифрована, означает, что кристаллическая структура в принципе может быть определена по дифракционным данным. Специальные методы расшифровки реальных кристаллических структур излагаются в последующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir L., Wrinch D., *Nature*, **142**, 581 (1938).
Vector maps and crystal analysis.
2. Wrinch D. M., *Nature*, **142**, 955 (1938).
Crystal analysis and point sets.
3. Wrinch D. M., *Phil. Mag.*, **27**, 98 (1939).
The geometry of discrete vector maps.
4. Wrinch D. M., *Phil. Mag.*, **27**, 490 (1939).
Vector maps of finite and periodic point sets.
5. Wrinch D., *Phil. Mag.*, **39**, 692 (1948).
On the relation between certain distributions and their corresponding Patterson distributions.
6. Buerger M. J., *Acta Cryst.*, **3**, 37, 243 (1950).
Vector sets.
7. Wrinch D., *Acta Cryst.*, **3**, 475 (1950).
Vector maps and hydrated protein crystals.
8. Lindqvist L., *Acta Cryst.*, **8**, 667 (1952).
On the structure of the paratungstate ion.
9. Bezjak A., *Acta Cryst.*, **6**, 748 (1953).
A contribution to the vector-algebraic method for the interpretation of the Patterson synthesis.

СИММЕТРИЯ В ВЕКТОРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Симметрия векторной системы связана с симметрией расположения точек в основной системе. Предложено несколько способов установления этой связи. Для выяснения существа вопроса лучше всего проследить, что происходит с векторами, которые проведены между связанными симметрией точками основной системы при переносе этих векторов из основного пространства в векторное. Вопрос о симметрии векторного пространства решается в настоящей главе именно таким методом.

В гл. 10 будет показано, что патерсоновская функция кристалла является векторной системой распределения его электронной плотности. Поэтому выводы данной главы о соотношениях между симметрией точечных основной и векторной систем непосредственно применимы к соотношению между симметрией кристалла и симметрией его функции Патерсона.

СИММЕТРИЯ ВЕКТОРОВ В ТОЧЕЧНОЙ ОСНОВНОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим наиболее общий элемент симметрии, а именно винтовую ось; ряд точек, связанных с точкой r_0 0-й, 1-й, 2-й, 3-й, ... степенями порождающей младшей операции выбранного элемента симметрии (винтовой оси), обозначим $r_0, r_1, r_2, r_3, \dots$; а точки, связанные этими же самыми операциями с некоторой другой исходной точкой s_0 , обозначим $s_1, s_2, s_3, s_4, \dots$ и т. д. Основная система тогда будет иметь вид

$$r_0 + r_1 + r_2 + r_3 + \dots + s_0 + s_1 + s_2 + s_3 + \dots \quad (9.1)$$

В этой системе точка r_1 связана с r_2 таким же соотношением, как, например, точка r_2 с r_4 , и нетрудно видеть, что вектор $\vec{r_1 r_2}$ в основном пространстве переводится в вектор $\vec{r_2 r_4}$ первой степенью порождающей операции симметрии. Подобным образом $\vec{r_1 s_2}$ переводится в $\vec{r_2 s_4}$ второй степенью той же операции. Приведенные ниже в общем виде пары векторов связаны следующими степенями операции симметрии:

$$\begin{array}{ccc} \xrightarrow{\quad} & \xrightarrow{\quad} & \\ \vec{r_p r_q} & \vec{r_{p+1} r_{q+1}} & \text{1-я степень;} \\ \xrightarrow{\quad} & \xrightarrow{\quad} & \\ \vec{r_p s_q} & \vec{r_{p+1} s_{q+1}} & \text{1-я степень;} \\ \xrightarrow{\quad} & \xrightarrow{\quad} & \\ \vec{r_p s_q} & \vec{r_{p+n} s_{q+n}} & \text{n-я степень.} \end{array} \quad (9.2)$$

Заметим, что для $r = s$ и $p = q$ эти пары вырождаются в $r_1 r_1, r_{1+n} r_{1+n}$, т. е. в пары векторов нулевой длины, которые стягиваются в отдельные точки

$$r_1, r_{1+n}; \quad (9.3)$$

таким образом, когда векторы (9.2) вырождаются в точки (9.1), то последние остаются связанными той же n -й степенной младшей генерирующей операцией симметрии.

СИММЕТРИЯ ВЕКТОРОВ И ВЕКТОРНЫХ ТОЧЕК В ВЕКТОРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Векторы (9.2) в основном пространстве подчиняются элементам симметрии основного пространства. Но когда эти векторы переносятся в векторное пространство, все они смещаются в общее начало. Это соответствует удалению трансляций, которые разделяли начальные (хвостовые) точки векторов. Перенос в векторное пространство приводит к потере трансляционной компоненты, входившей в элемент симметрии в основном пространстве, однако угловые соотношения между векторами остаются неизменными. Иначе говоря, векторы, перенесенные в векторное пространство, сохраняют в отношении друг друга только лишенный трансляции остов каждого элемента симметрии. По той же причине точки на концах векторов — векторные точки — связаны лишенным трансляции остовом того самого элемента симметрии, который связывал соответствующие точки в основном пространстве.

ВОЗМОЖНЫЕ ВИДЫ СИММЕТРИИ ТОЧЕЧНЫХ ВЕКТОРНЫХ СИСТЕМ

Только что проведенное рассмотрение с учетом результатов, к которым мы пришли в предыдущей главе, является достаточным для вывода симметрии любой векторной системы, соответствующей некоторой основной системе данной симметрии. Главные положения можно сформулировать в виде ряда теорем. Анализ, проведенный в предыдущем параграфе, делает очевидной важную теорему.

Теорема 1. *Если основная точечная система имеет данный элемент симметрии, то векторная система содержит параллельный, проходящий через начало и лишенный трансляции остов этого элемента симметрии.*

В частности: а) если в пространственную группу основной системы входят поворотные или винтовые оси n -го порядка, параллельные [нов], то пространственная группа векторной системы содержит параллельную им поворотную ось n -го порядка, проходящую через начало; б) если в пространственную группу основной системы

входят зеркальные плоскости или плоскости скользящего отражения, параллельные (hkl), то векторная система содержит параллельную зеркальную плоскость, проходящую через начало.

Из анализа предыдущей главы следует:

Теорема 2. *Решетка векторной системы остается той же, что и решетка основной системы.*

Взаимодействие трансляций решетки векторной системы с плоскостями и осями симметрии, проходящими через начало, создает завершенную пространственную группу с учетом, однако, следующей теоремы:

Теорема 3. *Все векторные системы центросимметричны вне зависимости от того, является основная система центросимметричной или нет.*

Из этих теорем следует, что пространственную группу векторной системы можно вывести из пространственной группы ее основной системы, если 1) в узлы решетки векторного пространства поместить лишённые трансляций основы порождающих элементов симметрии основной системы, 2) дополнить группу произведениями операций этих элементов на трансляции решетки и 3) учесть, что в завершённую пространственную группу следует добавить операцию инверсии в начале, если эта операция уже не присутствует в группе.

Если перечисленные три пункта выполнить в отношении двумерных групп, то связь между симметрией основных и векторных систем представится первыми двумя столбцами табл. 7 (гл. 6). Из табл. 7 видно, что, в то время как для основных систем существует 17 плоских групп, для соответствующих векторных систем возможны лишь 7 групп. Аналогично если перечисленные три массовые операции осуществить в отношении трехмерных групп, то получатся результаты, приведенные в первых двух столбцах табл. 29. В этом случае основная система может иметь симметрию одной из 230 пространственных групп, тогда как для соответствующих им векторных систем возможны всего лишь 24 пространственные группы. Это означает, что многие основные системы с различной симметрией имеют векторные системы одинаковой симметрии, и с первого взгляда кажется, что при переходе от основной системы к векторной, мы одновременно теряем информацию о симметрии кристалла.

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕКТОРНОГО ПРОСТРАНСТВА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕСЯ РАЗЛИЧИЕМ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП В СООТВЕТСТВУЮЩЕМ ОСНОВНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Хотя возможные системы точек в векторном пространстве соответствуют весьма ограниченному числу пространственных групп, перечисленных в табл. 29, это не означает, что пространственная

Характеристики векторных систем, соответствующих 230 пространственным группам

Таблица 29

Система	Пространственная группа		Пространственная группа векторной системы	Линейные концентрации в векторной системе	Плоскостные концентрации в векторной системе			
	краткий символ	полный символ						
Трехмерная	$P1$	$P1$	$P1$					
	$P\bar{1}$							
Моноклинная	$P2$	$P2/m$	$P2/m$	— — —	— — —	$xy0$ ($x0z$)	— — —	
	$P2_1$			— — —	— — —	$xy \frac{1}{2}$ ($x \frac{1}{2} z$)	— — —	
	Pm			— — —	— — —	— — —	— — —	
	Pn Pn Pc (Pc) Pn			— — —	— — —	— — —	— — —	
	$P2/m$			— — —	— — —	$xy0$ ($x0z$)	— — —	
	$P2_1/a$ $P2_1/b$ ($P2_1/c$) $P2_1/a$			— — —	— — —	$xy0$ ($x0z$)	— — —	
	$P2_1/m$			— — —	— — —	$xy0$ ($x0z$)	— — —	
	$P2_1/a$ $P2_1/b$ ($P2_1/c$) $P2_1/a$			— — —	— — —	$xy \frac{1}{2}$ ($x \frac{1}{2} z$)	— — —	
				— — —	— — —	$xy \frac{1}{2}$ ($x \frac{1}{2} z$)	— — —	
				— — —	— — —	$xy \frac{1}{2}$ ($x \frac{1}{2} z$)	— — —	

Решения	$A2(C2)$	$A2/m$	—	—	—	—	—	$xy0$ ($x0z$)	—	—
	$Am(Cm)$	$(C2/m)$	—	—	$00z$ ($0y0$)	—	—	—	—	—
	$An(Cc)$		—	—	$\frac{1}{2} 0z$ ($0y \frac{1}{2}$)	—	—	—	—	—
	$A2/m(C2/m)$		—	—	$00z$ ($0y0$)	—	—	$xy0$ ($x0z$)	—	—
	$A2/a(C2/c)$		—	—	$\frac{1}{2} 0z$ ($0y \frac{1}{2}$)	—	—	$xy0$ ($x0z$)	—	—
	$P222$	$Pmmn$	—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—	—
	$P222_1$		—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
	$P2_12_12$		—	—	—	$\frac{1}{2} yz$	$x \frac{1}{2} z$	$xy0$	—	—
	$P2_12_12_1$		—	—	—	$\frac{1}{2} yz$	$x \frac{1}{2} z$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
	$Pmm2$		$x00_1$	$0y0_1$	—	—	—	$xy0_{1,z}$	—	—
	$Pmc2_1$		$x00$	$0y \frac{1}{2} 1$	—	—	—	$xy \frac{1}{2} 1$	—	—
	$Pcc2$		$x0 \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—
	$Pma2$		$x00_1$	$\frac{1}{2} y0_1$	—	—	—	$xy0_{1,z}$	—	—

Система	Пространственная группа		Пространственная группа векторной системы	Линейные концентрации в векторной системе			Плоскостные концентрации в векторной системе				
	краткий символ	полный символ									
Ромбоэдрическая		$Pca2_1$	$Pmmm$	$x0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} y0$	—	—	—	$xy \frac{1}{2}$	—	—
		$Pnc2$		$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—
		$Pma2_1$		$x00$	$\frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy \frac{1}{2}$	—	—
		$Pba2$		$x \frac{1}{2} 0_2$	$\frac{1}{2} y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—	—
		$Pna2_1$		$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} y0$	—	—	—	$xy \frac{1}{2}$	—	—
		$Pnn2$		$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—
	$Pmmm$	$P2_1/a2/a2/m$		$x00_{1,2}$	$0y0_{1,2}$	$00z_{1,2}$	$0yz_{1,2}$	$x0z_{1,2}$	$xy0_{1,2}$	—	—
	$Pmmn$	$P2_1/n2/n2/n$		$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} z \frac{1}{2}$	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—	—
	$Pccm$	$P2/c2/c2/m$		$x0 \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	$00z_{1,2}$	$0yz_{1,2}$	$x0z_{1,2}$	$xy0$	—	—
	$Pban$	$P2_1/22/a2/n$		$x \frac{1}{2} 0_1$	$\frac{1}{2} y0_2$	$\frac{1}{2} z \frac{1}{2}$	$0yz$	$x0z$	$xy0_{1,2}$	—	—
	$Pmma$	$P2_1/m2/m2/n$		$x00_{1,2}$	$0y0_1$	$\frac{1}{2} 0z_{1,2}$	$\frac{1}{2} yz$	$x0z_{1,2}$	$xy0_{1,2}$	—	—

<i>Paaa</i>	$P2_1/n2_1/n2_1/a$	$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0z$	$0y:$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xy0$	—	—
<i>Paaa</i>	$P2_1/m2_1/n2_1/a$	$x00_1$	$\frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0z_1$	$0y:$	$x0z_{1,1}$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
<i>Pcaa</i>	$P2_1/c2_1/c2_1/a$	$x0 \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0z_{1,1}$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x0z_{1,1}$	$xy0$	—	—
<i>Pbaa</i>	$P2_1/b2_1/a2_1/m$	$x \frac{1}{2} 0_1$	$\frac{1}{2} y0_{1,1}$	$00z_1$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x0z_1$	$xy0_{1,1}$	—	—
<i>Pcca</i>	$P2_1/c2_1/c2_1/a$	$x0 \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_{1,1}$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xy0$	—	—
<i>Pbcm</i>	$P2_1/b2_1/c2_1/m$	$x \frac{1}{2} 0_1$	$0y \frac{1}{2} z_{1,1}$	$00z_1$	$0y z_{1,1}$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
<i>Puua</i>	$P2_1/n2_1/n2_1/m$	$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	$00z$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xy0$	—	—
<i>Puua</i>	$P2_1/m2_1/m2_1/n$	$x00_1$	$0y0_1$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_{1,1}$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xy0_{1,1}$	—	—
<i>Pben</i>	$P2_1/b2_1/c2_1/n$	$x \frac{1}{2} 0$	$0y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_1$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x0z$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
<i>Pbaa</i>	$P2_1/b2_1/c2_1/a$	$x \frac{1}{2} 0_1$	$0y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0z_1$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
<i>Puua</i>	$P2_1/n2_1/m2_1/a$	$x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0y0$	$\frac{1}{2} 0z_1$	$\frac{1}{2} yz_1$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xy \frac{1}{2}$	—	—

Система	Пространственная группа		Пространственная группа второй системы	Линейные концентрации в первой системе			Плоскостные концентрации в второй системе				
	краткий символ	полный символ									
Ромбическая	$C222_1$		C_{2vmm}	—	—	—	$0y:$	$x0:$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
	$C222$			—	—	—	$0y:$	$x0:$	$xy0$	—	—
	$Cmm2$			$x00_1$	$0y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—	—
	$Cmc2_1$			$x00$	$0y \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy \frac{1}{2}$	—	—
	$Ccc2$			$x0 \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—
	$(Am2) \rightarrow C2mm$			—	$0y0_1$	$00c_2$	$0yc_{1,2}$	—	—	—	—
	$(Am2) \rightarrow C2m \begin{Bmatrix} b \\ a \end{Bmatrix}$			—	$0y0_1$	$0 \frac{1}{2} c_2$	$0yc_{1,2}$	—	—	—	—
	$(Am2) \rightarrow C2cm$			—	$0y \frac{1}{2}$	$00c_2$	$0yc_{1,2}$	—	—	—	—
	$(Am2) \rightarrow C2c \begin{Bmatrix} b \\ a \end{Bmatrix}$			—	$0y \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{2} c_2$	$0yc_{1,2}$	—	—	—	—
	C_{2vmm}	$C2/m2/c2_2/m$		$x00_1$	$0y \frac{1}{2}$	$00c_{1,2}$	$0yc_{1,2}$	$x0c_{1,2}$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
	C_{2vmm}	$C2/m2/c2_2/a$		$x00_1$	$0y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0c_{1,2}$	$0yc_{1,2}$	$x0c_{1,2}$	$xy \frac{1}{2}$	—	—
	C_{2vmm}	$C2/m2/m2/m$		$x00_{1,2}$	$0y0_{1,2}$	$00c_{1,2}$	$0yc_{1,2}$	$x0c_{1,2}$	$xy0_{1,2}$	—	—

<i>Geom</i>	$C2/c2/c2/m$		$x0 \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	$00z_{1,2}$	$0y\tau_{2,2}$	$x0\tau_{1,1}$	$xz0$	—	—
<i>Geom</i>	$C2/m2/m2/a$		$x00_{1,2}$	$0y0_{1,2}$	$\frac{1}{2}0z_2$	$0y\tau_{2,2}$	$x0\tau_1$	$xz0_{1,2}$	—	—
<i>Geom</i>	$C2/c2/c2/a$		$x0 \frac{1}{2}$	$0y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}0z_{1,2}$	$0y\tau_{2,2}$	$x0\tau_{1,2}$	$xz0$	—	—
$I222$ $I2_12_12_1$		<i>I mm</i>	{ — — —			$0y\tau$	$x0\tau$	$xz0$	—	—
<i>I mm</i> 2			$x00_1$	$0y0_2$	—	—	—	$xz0_{1,2}$	—	—
<i>I ba</i> 2			$x \frac{1}{2}0_1$	$\frac{1}{2}y0_2$	—	—	—	$xz0_{1,2}$	—	—
<i>I ma</i> 2			$x00_1$	$\frac{1}{2}y0_2$	—	—	—	$xz0_{1,2}$	—	—
<i>I mm</i>	$I2/m2/m2/m$		$x00_{1,2}$	$0y0_{1,2}$	$00z_{1,2}$	$0y\tau_{2,2}$	$x0\tau_{1,2}$	$xz0_{1,2}$	—	—
<i>I ba</i> m	$I2/b2/a2/m$		$x \frac{1}{2}0_{1,2}$	$\frac{1}{2}y0_{1,2}$	$00z_{1,2}$	$0y\tau_{2,2}$	$x0\tau_{1,2}$	$xz0_{1,2}$	—	—
<i>I ba</i> a	$I2_2/b2_c/c2_1/a$		$x \frac{1}{2}0_{1,2}$	$0y \frac{1}{2}\tau_{1,2}$	$\frac{1}{2}0z_{1,2}$	$0y\tau_{2,2}$	$x0\tau_{1,2}$	$xz0_{1,2}$	—	—
<i>I mm</i> a	$I2_2/m2_y/m2_y/a$		$x00_{1,2}$	$0y0_{1,2}$	$\frac{1}{2}0z_{1,2}$	$0y\tau_{2,2}$	$x0\tau_{1,2}$	$xz0_{1,2}$	—	—

Система	Пространственная группа		Пространственная группа восторной системы	Линейные концентрации в восторной системе			Плоскостные концентрации в восторной системе					
	краткий символ	полный символ										
Ромбическая	$F222$		$Fmmm$	—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—	—	
	$Fmm2$		$Fdd2$	$x00_1$	$0y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—	—	
				$x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} y \frac{1}{4}$	—	—	—	$xy0$	—	—	
	$Fmmm$	$F2/m2/m2/m$	$x00_{1,2}$	$0y0_{1,2}$	$00z_{1,2}$	$0yz_{1,2}$	$x0z_{1,2}$	$xy0_{1,2}$	—	—		
	$Fddd$	$F2/d2/d2/d$	$x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} y \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} z$	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—	—		
Тетрагональная	$P4$		$P4/m$	}	—	—	—	—	—	$xy0$	—	—
	$P4$		}		—	—	—	—	—	$xy \frac{1}{4}$	$xy \frac{1}{2}$	—
	$P4_1$			—	—	—	—	—	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$	—	
	$P4_2$			—	—	—	—	—	$xy0$	—	—	
	$P4_3$		—	—	—	—	—	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$	—		
	$P4/m$		—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—	—		
	$P4_2/m$		—	—	$00z$	—	—	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$	—		

$P4/n$		—	—	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	—	—	$xy0$	—	—
$P4_2/n$		—	—	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	—	—	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$	—
$I4$	$I4/m$	{	—	—	—	—	$xy0$	—	—
$I4_1$			—	—	—	—	$xy0$	$xy \frac{1}{4}$	—
$I4/m$			—	—	$00z$	—	$xy0$	—	—
$I4_2/n$			—	—	$\frac{1}{2} 0z$	—	$xy0$	$xy \frac{1}{4}$	—
$P422$	$P4_2/mmm$	{	—	—	—	$x0z$	xyx	$xy0$	—
$P42_12$			—	—	—	$x \frac{1}{2} z$	xyx	$xy0$	—
$P4_122$			—	—	—	$x0z$	xyx	$xy \frac{1}{4}$	$xy \frac{1}{2}$
$P4_222$			—	—	—	$x \frac{1}{2} z$	xyx	$xy \frac{1}{4}$	$xy \frac{1}{2}$
$P4_22_12$			—	—	—	$x0z$	xyx	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$
$P4_22_12$			—	—	—	$x \frac{1}{2} z$	xyx	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$
$P4_222$			—	—	—	$x0z$	xyx	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$
$P4_22_12$			—	—	—	$x \frac{1}{2} z$	xyx	$xy0$	$xy \frac{1}{2}$

Система	Пространственная группа		Простран- ственная группа векторной системы	Линейные концентрации в векторной системе			Плоскостные концентрации в векторной системе				
	краткий символ	полный символ									
Тетрагональная	$P4_2/nbc$	$P4_2/n2/b2/c$		$x \frac{1}{2} 0_1$	$xy \frac{1}{2} 1,1$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_1$	$x0z$	$xyx_{2,4}$	$xy0_1$	$xy \frac{1}{2} 1$	—
	$P4_2/nmm$	$P4_2/n2/n2/m$		$x \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	$xy0_{2,4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_1$	$x0z$	$xyx_{2,4}$	$xy0_1$	$xy \frac{1}{2} 1$	—
	$P4_2/mbc$	$P4_2/m2_1/b2/c$		$x \frac{1}{2} 0_{1,2}$	$xy \frac{1}{2} 1,4$	$00z_3$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xyx_{2,4}$	$xy0_1$	$xy \frac{1}{2} 4$	—
	$P4_2/mmm$	$P4_2/m2_1/n2/m$		$x \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1,2$	$xy0_{2,4}$	$00z_3$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xyx_{2,4}$	$xy0_1$	$xy \frac{1}{2} 2$	—
	$P4_2/nmc$	$P4_2/n2_1/m2/c$		$x00_1$	$xy \frac{1}{2} 1,3$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_{1,3}$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xyx_{2,4}$	$xy0_1$	$xy \frac{1}{2} 3$	—
	$P4_2/ncm$	$P4_2/n2_1/c2/m$		$x0 \frac{1}{2} 1$	$xy0_{1,2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z_{1,3}$	$x \frac{1}{2} z_1$	$xyx_{2,4}$	$xy0_1$	$xy \frac{1}{2} 1$	—
	$I422$		$I4/mmm$	—	—	—	$x0z$	xyx	$xy0$	—	—
	$I4_122$			—	—	—	$x0z$	xyx	$xy0$	$xy \frac{1}{4}$	—
	$I4mm$			$x00_1$	$xy0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—	—
	$I4cm$			$x0 \frac{1}{2} 1$	$xy0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—	—
	$I4_1md$			$x00_1$	$x \left(x + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4} z$	—	—	—	$xy0_1$	$xy \frac{1}{4} 1$	—

		$I4_1cd$	$x0 \frac{1}{2} :$	$x \left(x + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4} :$	—	—	—	$xy0_1$	$xy \frac{1}{4} :$	—
		$I\bar{4}m2$	$x00_1$	—	—	—	xxz	$xy0_1$	—	—
		$I\bar{4}c2$	$x0 \frac{1}{2} :$	—	—	—	xxz	$xy0_1$	—	—
		$I\bar{4}2m$	—	$x00_1$	—	$x0z$	—	$xy0_1$	—	—
		$I\bar{4}2d$	—	$x \left(x + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4} :$	—	$x0z$	—	$xy0$	—	—
$I4/mmm$	$I4/m2/m2/m$		$x00_{1,2}$	$x00_{1,4}$	$00z_{1,4}$	$x0z_{1,4}$	$xxz_{1,4}$	$xy0_{1,4}$	—	—
$I4/mcm$	$I4/m2/c2/m$		$x0 \frac{1}{2} :_{1,4}$	$x00_{1,4}$	$00z_{1,4}$	$x0z_{1,4}$	$xxz_{1,4}$	$xy0_{1,4}$	—	—
$I4_1/amd$	$I4_1/c2/m2/d$		$x00_{1,2}$	$x \left(x + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4} :$	$\frac{1}{2} 0z_4$	$x0z_{1,4}$	xxz	$xy0_2$	$xy \frac{1}{4} :$	—
$I4_1/abd$	$I4_1/c2/c2/d$		$x0 \frac{1}{2} :_{1,4}$	$x \left(x + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{4} :$	$\frac{1}{2} 0z_4$	$x0z_{1,4}$	xxz	$xy0_2$	$xy \frac{1}{4} :$	—
		$P\bar{3}$	$P\bar{3}$			—	—	$xy0$	—	—
		$P3$ $P3_1$ $P3_2$				—	—	$xy \frac{1}{3}$	—	—
		$R3$	$R\bar{3}$			—	—	$xy0$	—	—
		$P\bar{3}$				—	—			

Гексагональные

Система	Пространственная группа		Пространственная группа восторной системы	Линейные концентрации в восторной системе			Плоскостные концентрации в восторной системе					
	краткий символ	полный символ										
	$P321$		$P\bar{3}m1$	—	—	—	$x2xz$	—	$xy0$	—	—	
	$P3_121$			}	—	—	—	$x2xz$	—	$xy \frac{1}{3}$	—	—
	$P3_221$				—	—	—	—	—	$xy0_1$	—	—
	$P3m1$		$P\bar{3}1m$	—	$xx0_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	—	
	$P3c1$			—	$xx \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—	
	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}2/m1$		—	$xx0_1$	—	$x2xz$	—	$xy0_1$	—	—	
	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}2_1/c1$		—	$xx \frac{1}{2}$	—	$x2xz$	—	$xy0$	—	—	
	$P312$			—	—	—	—	xxz	$xy0$	—	—	
	$P3_112$		}	—	—	—	—	xxz	$xy \frac{1}{3}$	—	—	
	$P3_212$			—	—	—	—	—	$xy0_1$	—	—	
	$P31m$			$x2x0_1$	—	—	—	—	$xy0_1$	—	—	
	$P31c$			$x2x \frac{1}{2}$	—	—	—	—	$xy0$	—	—	

$P31m$	$P312/m$		$x2x0_1$	—	—	—	xyz	$xy0_1$	—	—	
$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}12/c$		$x2x\frac{1}{2}$	—	—	—	xyz	$xy0$	—	—	
$R32$		$R\bar{3}m$	—	—	—	$x2xz$	—	$xy0$	—	—	
$R3m$			—	$xz0_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	—	
$R3c$			—	$xz\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—	
$R\bar{3}m$	$R\bar{3}2/m$		—	$xz0_1$	—	$x2xz$	—	$xy0_1$	—	—	
$R\bar{3}c$	$R\bar{3}2/c$		—	$xz\frac{1}{2}$	—	$x2xz$	—	$xy0$	—	—	
$P6$		$P6/m$	—	—	—	—	—	$xy0$	—	—	
$P6_1$			{	—	—	—	—	—	$xy\frac{1}{6}$	$xy\frac{1}{3}$	$xy\frac{1}{2}$
$P6_2$				—	—	—	—	—	$xy0$	$xy\frac{1}{3}$	—
$P6_3$			{	—	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy\frac{1}{2}$
$P6_4$				—	—	—	—	—	$xy0$	—	—
$P6_5$			—	—	—	—	—	$xy0$	—	—	
$P\bar{6} = P3/m$		{	—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—	—	
$P6/m$			—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—	$xy\frac{1}{2}$	
$P6_3/m$			—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—	$xy\frac{1}{2}$	

Система	Пространственная группа		Пространственная группа векторной системы	Линейные концентрации в векторной системе			Плоскостные концентрации в векторной системе				
	краткий символ	полный символ									
Гексагональная	$P622$		$P6_3/mmm$	—	—	—	$x2xz$	xyz	$xy0$	—	—
	$P6_122$		{	—	—	—	$x2xz$	xyz	$xy \frac{1}{6}$	$xy \frac{1}{3}$	$xy \frac{1}{2}$
	$P6_222$			—	—	—	$x2xz$	xyz	$xy0$	$xy \frac{1}{3}$	—
	$P6_322$		{	—	—	—	$x2xz$	xyz	$xy0$	—	$xy \frac{1}{2}$
	$P6_222$			—	—	—	$x2xz$	xyz	$xy0$	—	$xy \frac{1}{2}$
	$P6_322$			—	—	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—	—
	$P6/mmm$			$x2x0_1$	$xy0_2$	—	—	—	$xy0$	—	—
	$P6cc$			$x2x \frac{1}{2}$	$xy \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—
	$P6_3cm$			$x2x0_1$	$xy \frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy \frac{1}{2}^2$
	$P6_3mc$			$x2x \frac{1}{2}^1$	$xy0_2$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy \frac{1}{2}^1$
	$P6/m2 = P3/mmc2$			—	$xy0_{1,2}$	—	—	xyz_1	$xy0_2$	—	—
	$P6/c2 = P3/mc2$			—	$xy \frac{1}{2}^1$	—	—	xyz_1	$xy0$	—	—
	$P62m = P3/m2m$			$x2x0_{1,2}$	—	—	$x2xz_1$	—	$xy0_1$	—	—
	$P62c = P3/m2c$			$x2x \frac{1}{2}^1$	—	—	$x2xz_1$	—	$xy0$	—	—

$P6/mmm$	$P6/m2/m2/m$		$x2x0_{1,2}$	$xy0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x2xz_{1,2}$	$xyx_{3,4}$	$xy0_{5,6}$	—	—
$P6/mcc$	$P6/m2/c2/c$		$x2x\frac{1}{2}$	$xy\frac{1}{2}$	$00z_{1,2}$	$x2xz_{1,2}$	$xyx_{3,4}$	$xy0$	—	—
$P6_3/mcm$	$P6_3/m2/c2/m$		$x2x0_{1,2}$	$xy\frac{1}{2}$	$00z_{3,4}$	$x2xz_{1,2}$	$xyx_{3,4}$	$xy0_2$	—	$xy\frac{1}{2}$
$P6_3/mmc$	$P6_3/m2/m2/c$		$x2x\frac{1}{2}$	$xy0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x2xz_{1,2}$	$xyx_{3,4}$	$xy0_4$	—	$xy\frac{1}{2}$
$P23$		$Pm\bar{3}$	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
$P2_13$			—	—	—	—	$xy\frac{1}{2}$	—	$xy(x+y)$	—
$Pm\bar{3}$	$P2/m\bar{3}$		$x00_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
$Pn\bar{3}$	$P2/n\bar{3}$		$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
$Pc\bar{3}$	$P2_1/c\bar{3}$		$x\frac{1}{2}0_1$	—	—	—	$xy\frac{1}{2}$	—	$xy(x+y)$	—
$I23$		$Im\bar{3}$	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
$I2_13$			—	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
$Im\bar{3}$	$I2/m\bar{3}$		$x00_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
$Ic\bar{3}$	$I2_1/c\bar{3}$		$x\frac{1}{2}0_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
$P23$			$Pm\bar{3}$	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$
$Pm\bar{3}$	$P2/m\bar{3}$		$x00_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
$Pc\bar{3}$	$P2/c\bar{3}$		$x\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—

Система	Пространственная группа		Простран- ственная группа векторной системы	Линейные концентрации в векторной системе			Плоскостные концентрации в векторной системе				
	краткий символ	полный символ									
К у б и ч е с к а я	$P432$		$Pm\bar{3}m$	—	—	—	xyz	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$P4_332$			—	—	—	xyz	$xy0$	$xy\frac{1}{2}$	$xy(x+y)$	—
	$P4_332$			}	—	—	xyz	$xy\frac{1}{4}$	$xy\frac{1}{2}$	$xy(x+y)$	—
	$P4_132$						—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
	$P\bar{4}3m$			—	$xx0_1$	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
	$P\bar{4}3n$			—	$xx\frac{1}{2}$	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pm\bar{3}m$	$P4/m\bar{3}2/m$		$xx0_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	—	$xyz_{1,3}$	$xy0_{1,4}$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pn\bar{3}n$	$P4/n\bar{3}2/n$		$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$xy\frac{1}{2}$	—	$xyz_{1,2}$	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pm\bar{3}n$	$P4_2/m\bar{3}2/n$		$xx0_{1,2}$	$xy\frac{1}{2}$	—	$xyz_{1,3}$	$xy0_1$	$xy\frac{1}{2}$	$xy(x+y)$	—
	$Pn\bar{3}m$	$P4_2/n\bar{3}2/m$		$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$xx0_{3,4}$	—	$xyz_{1,3}$	$xy0_4$	$xy\frac{1}{2}$	$xy(x+y)$	—
	$I432$		$Pm\bar{3}m$	—	—	—	xyz	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$I4_132$			—	—	—	xyz	$xy0$	$xy\frac{1}{4}$	$xy(x+y)$	—

$I\bar{4}3m$			—	$xx\bar{0}_1$	—	—	$xy\bar{0}_1$	—	$xy(x+y)$	—
$I\bar{4}3d$			—	$x\left(x+\frac{1}{2}\right)\frac{1}{4}$	—	—	$xy\bar{0}$	—	$xy(x+y)$	—
$Ia\bar{3}m$	$I\bar{4}/m\bar{3}2/m$	$I\bar{4}_y/\bar{a}32/d$	$xx\bar{0}_{1,2}$	$xy\bar{0}_{3,4}$	—	$xxx_{1,2}$	$xy\bar{0}_{3,4}$	—	$xy(x+y)$	—
$Ia\bar{3}d$	$I\bar{4}_y/\bar{a}32/d$		$x\frac{1}{2}\bar{0}_1$	$x\left(x+\frac{1}{2}\right)\frac{1}{4}$	—	xxx	$xy\bar{0}_1$	$xy\frac{1}{4}$	$xy(x+y)$	—
$F\bar{4}32$		$Fm\bar{3}m$	—	—	—	xxx	$xy\bar{0}$	—	$xy(x+y)$	—
$F\bar{4}_y32$			—	—	—	xxx	$xy\bar{0}$	$xy\frac{1}{4}$	$xy(x+y)$	—
$F\bar{4}3m$		$F\bar{4}3c$	—	$xx\bar{0}_{1,2}$	—	xxx_1	$xy\bar{0}_1$	—	$xy(x+y)$	—
$F\bar{4}3c$			—	$xx\frac{1}{2}\bar{1}_{1,2}$	—	xxx_1	$xy\bar{0}_2$	—	$xy(x+y)$	—
$Fm\bar{3}m$	$F\bar{4}/m\bar{3}2/m$	$F\bar{4}/m\bar{3}2/c$	$xx\bar{0}_{1,2}$	$xy\bar{0}_{3,4}$	—	$xxx_{1,2}$	$xy\bar{0}_{3,4}$	—	$xy(x+y)$	—
$Fm\bar{3}c$	$F\bar{4}/m\bar{3}2/c$		$xx\bar{0}_{1,2}$	$xx\frac{1}{2}\bar{1}_{3,4}$	—	$xxx_{1,2}$	$xy\bar{0}_{3,4}$	—	$xy(x+y)$	—
$Fd\bar{3}m$	$F\bar{4}_y/\bar{a}32/m$	$F\bar{4}_y/\bar{a}32/c$	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4}\bar{1}_{1,2}$	$xx\bar{0}_{3,4}$	—	$xxx_{1,2}$	$xy\bar{0}_1$	$xy\frac{1}{4}$	$xy(x+y)$	—
$Fd\bar{3}c$	$F\bar{4}_y/\bar{a}32/c$		$x\frac{1}{4}\frac{1}{4}\bar{1}_{1,2}$	$xx\frac{1}{2}\bar{1}_{3,4}$	—	$xxx_{1,2}$	$xy\bar{0}_1$	$xy\frac{1}{4}$	$xy(x+y)$	—

группа основной системы, из которой получена данная векторная система, не может быть распознана в самой векторной системе. Хотя, конечно, специфическая трансляционная компонента любого элемента симметрии основной системы не влияет на симметрию векторной системы, однако она проявляется иным характерным образом, что и позволяет распознать ее.

Разнообразные пространственные группы, изогональные некоторой точечной группе, отличаются одна от другой либо тем, что они подчинены разным решеткам Бравэ, согласующимся с симметрией данной точечной группы, либо тем, что в элементы симметрии, соответствующие элементам симметрии точечной группы, входят различные трансляционные компоненты. Если удалить трансляционные компоненты из всех элементов симметрии пространственной группы, то результирующий набор элементов симметрии в каждом из узлов решетки будет тот же, что и в изогональной точечной группе. Различные решетки Бравэ при этом сохраняются, и вне зависимости от исходной пространственной группы присутствует центр симметрии — это и будет симметрия векторного пространства.

В гл. 6 было показано, что различные плоские группы, изогональные некоторой точечной группе, характеризуются одной и той же совокупностью сателлитов, но расположение этих сателлитов изменяется от одной плоской группы к другой и точно характеризует трансляционную компоненту линии (плоскости) скользящего отражения данной плоской группы. Таким образом, информация о трансляционных компонентах плоской группы сохраняется в расположении совокупности сателлитов. Заметим, что понятие *сателлит* включает в себя также представление о вырождении или специфике координат сателлитных пиков. Так, например, одна из координат сателлита чистого отражения может быть нулем для данной плоской группы. Это означает, что все сателлиты отражения концентрируются в двумерном векторном пространстве на прямой, характеризующейся специальными значениями координат.

В трехмерном случае точки векторной системы, создаваемые векторами между (эквивалентными) точками основной системы, связанными отражением, также концентрируются на прямых со специальными значениями координат. Аналогично векторные точки, отвечающие тем эквивалентным точкам основной системы, которые связаны осями симметрии, концентрируются на плоскостях со специальными значениями координат. Точные величины специальных значений координат в обоих случаях определяются трансляционной компонентой соответствующего элемента симметрии.

Это означает, что, анализируя геометрические места концентрации пиков в векторном пространстве, можно распознавать трансляционные компоненты всех элементов симметрии. Поскольку таким образом могут быть определены из векторного пространства и тип пространственной решетки, и характерные трансляционные компоненты порождающих элементов симметрии, то, следовательно, *пространственную группу любой основной системы можно опреде-*

лить из ее векторной системы; исключение составляют те пары групп, симметрия которых отличается лишь центром инверсии; такие группы различить нельзя. Так, пары пространственных групп $P1, \bar{P}1$ или $P3, \bar{P}3$ отличаются только центром симметрии и неразличимы в векторном пространстве. При перенесении в векторное пространство векторов, которые соединяют в основном пространстве атомы, связанные содержащим трансляционную компоненту элементом симметрии, концы таких векторов собираются, создавая концентрации в позициях, которые определяются именно потерянной трансляционной компонентой. Эти концентрации пиков в векторном пространстве и их геометрия являются основным ключом для установления кристаллографической симметрии.

Отражательной симметрии соответствуют в векторных системах концентрации пиков на линиях, тогда как осевая симметрия (повороты) проявляется в концентрациях пиков на плоскостях. Трансляционную компоненту элемента симметрии можно точно установить по специфическому расположению геометрических мест скопления пиков (концентраций) в векторном пространстве. В двух последних столбцах табл. 29 выписаны координаты концентраций (пиков) для каждой из 230 пространственных групп. Аналогично в табл. 7 (гл. 6) перечисляются геометрические места концентраций для 17 плоских групп.

Часто линейная концентрация лежит в одной или более плоскостях, которые сами являются местом концентрации пиков. Такие совпадения концентраций указаны в табл. 29 цифрами в индексе. Если координаты линейной концентрации сопровождаются такой цифрой в индексе, то та же самая цифра в индексе стоит и за координатами плоскостной концентрации, в которую входит данная линейная. Последняя не может входить более, чем в две не связанные симметрией плоскостные концентрации.

В табл. 29 перечислены только не связанные симметрией линейные и плоскостные концентрации. Как правило, для данной системы концентраций указаны только координаты концентраций (соответствующих геометрических мест), ближайших к начальной точке решетки.

Девятнадцать пар пространственных групп объединены в табл. 29 фигурными скобками. В каждой из этих пар индивидуальные группы неразличимы по симметрии векторного пространства плюс одна лишь координаты концентраций. Однако все эти пары, кроме одиннадцати энантиоморфных, можно различить, если принять во внимание не только координаты, но и некоторые простые качественные (для пяти пар пространственных групп) или количественные (еще для трех пар пространственных групп) характеристики узора, который создают концентрации. На специальных методах различения групп таких пар мы остановимся позднее.

Все концентрации (их геометрические места), приводимые в табл. 29, относятся к харкеровским сечениям. Там, где в таблице указано, что линейная концентрация входит в плоскостную, на харкеровском

сечении, соответствующем оси симметрии n -го порядка, имеются сателлиты отражения, которые и относятся к замаскированной линейной концентрации. Таким образом, таблица является полным путеводителем по всем возможным харкеровским сечениям во всех пространственных группах. Аналогичным образом каждая (линейная) концентрация, указанная в табл. 7 (гл. 6), является возможным силленовским (всегда линейным) разрезом.

Табл. 29 показывает, что все пространственные группы характеризуются концентрациями (их геометрическими местами) единственным образом; пары групп, составляющие исключение, приведены в табл. 30. Все случаи, когда концентрации вместо единственной пространственной группы определяют сразу две группы, разбиваются на четыре сорта. В табл. 30 каждый сорт записан в отдельный столбец. В первый столбец входят 11 пар энантиоморфных пространственных групп. Во второй — 5 пар пространственных групп, причем первая группа каждой пары характеризуется циклической группой первого рода, т. е. поворотной осью, а вторая — соответствующей циклической группой второго рода, т. е. инверсионной осью. В столбцах 3 и 4 еще три пары групп, которые не могут быть различены по столь же простому принципу.

Итак, все пространственные группы, исключая 19 пар, приведенных в табл. 30, можно различить просто локализацией (геометрией) концентраций. Если же принимать во внимание некоторые ясно выступающие характеристики узора концентраций, то можно различить все пространственные группы, исключая 11 энантиоморфных пар первого столбца табл. 30. Так, в парах $P4$, $P\bar{4}$ и $I4$, $I\bar{4}$ для первых групп каждой пары характерны степенные сателлиты, тогда как во вторых — их нет. (В этом случае узор из сателлитов представляет собой копию структуры, увеличенную и повернутую на 45° .) Таким образом, каждая группа, входящая в эти пары, легко фиксируется уже при качественном анализе картин концентраций пиков.

Первые пространственные группы (еще двух) пар $I222$, I_22_2 , и $I23$, I_23 в трех взаимно перпендикулярных плоскостных концентрациях, характеризующих оси симметрии, дают узоры, которые являются просто проекциями один другого. Для вторых групп в этих парах соответствующие узоры тоже являются проекциями один другого, но со сдвигом начала на $\frac{1}{4}0$ и т. д. Следовательно, и в этих парах первую и вторую группы можно различить качественным анализом узоров концентраций. Остается указать способ различать пространственные группы трех пар: $P1$; $P\bar{1}$; $P3$, $P\bar{3}$; $R3$, $R\bar{3}$. Этот способ будет вполне определенным, если мы сумеем отличить точки с весом 1 от точек с весом 2, так как первые и вторые группы в этих парах отличаются именно весом соответствующих максимумов. Если рентгеновские дифракционные данные, по которым строится функция Патерсона, выражены в абсолютной шкале, то максимумы с весами 1 и 2 легко различить. Общее число электронов,

Таблица 30

Пары пространственных групп, неразличимые по симметрии векторного пространства и расколованию концентраций патерновских пиков

Эквивалентные пары			
$\begin{Bmatrix} P3_1 \\ P3_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} P1 \\ P\bar{1} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} P\bar{6} \\ P6/m \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} I2\ 2\ 2 \\ I2_1\ 2_1\ 2_1 \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} P3_1 21 \\ P3_2 21 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} P3 \\ P\bar{3} \end{Bmatrix}$		$\begin{Bmatrix} I23 \\ I2_1 3 \end{Bmatrix}$
$\begin{Bmatrix} P3_1 12 \\ P3_2 12 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} R3 \\ R\bar{3} \end{Bmatrix}$		
$\begin{Bmatrix} P4_1 \\ P4_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} P4 \\ P\bar{4} \end{Bmatrix}$		
$\begin{Bmatrix} P4_1 2 \\ P4_2 2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} I4 \\ I\bar{4} \end{Bmatrix}$		
$\begin{Bmatrix} P4_1 2_1 \\ P4_2 2_1 \end{Bmatrix}$			
$\begin{Bmatrix} P6_1 \\ P6_2 \end{Bmatrix}$			
$\begin{Bmatrix} P6_3 \\ P6_4 \end{Bmatrix}$			
$\begin{Bmatrix} P6_5 22 \\ P6_6 22 \end{Bmatrix}$			
$\begin{Bmatrix} P6_7 22 \\ P6_8 22 \end{Bmatrix}$			
$\begin{Bmatrix} P4_1 32 \\ P4_2 32 \end{Bmatrix}$			

содержащихся в любом пике, составляет $Z_1 Z_2$ для первых пространственных групп каждой пары и $2Z_1 Z_2$ для вторых групп в этих парах; Z_1 и Z_2 — числа электронов соответственно атома 1 и атома 2 в кристаллической структуре. Для пиков, которые порождаются атомами, связанными симметрией, в группах $P3$, $P\bar{3}$, $R3$ и $R\bar{3}$ это условие сводится к возможности различить пики веса Z^2 от $2Z^2$.

ПРИМЕР ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ

В качестве иллюстрации использования векторных систем для определения пространственной группы приведем следующий пример. При исследовании структуры моноклинного кристалла клаудетита

As_2O_3 картина погасаний указывала на пространственную группу $P2_1/n$, но имелся один весьма слабый сомнительный рефлекс $0k0$ с нечетным k . Если этот сомнительный рефлекс действительно существует, то истинной пространственной группой кристалла должна быть $P2/n$. Так как кристаллы клаудетита чрезвычайно пластичны и поэтому при обращении с ними трудно избежать деформаций образца, то представляется возможным, что сомнительный рефлекс возникает из-за деформации структуры. Вне зависимости от причин



Фиг. 110. Структура клаудетита, As_2O_3 .

а — патерсоновское сечение $P(x|z)$; б — патерсоновское сечение $P(x\frac{1}{2}|z)$.

симметрия изучалась по сечениям ячейки векторной системы при $b = 0$ и $b = \frac{1}{2}$ с помощью трехмерных патерсоновских синтезов $P(x|z)$ и $P(x\frac{1}{2}|z)$. Эти сечения трехмерной функции Патерсона показаны на фиг. 110, и очевидно, что концентрация пиков на $P(x\frac{1}{2}|z)$ превосходит концентрацию их на $P(x|z)$. Это указывает на то, что трансляционная компонента двойной оси действительно равна $\frac{1}{2}$, а не 0 и соответственно пространственная группа должна быть $P2_1/n$, а не $P2/n$.

СООТНОШЕНИЯ СИММЕТРИИ В МАТРИЦЕ ТОЧЕЧНОЙ ВЕКТОРНОЙ СИСТЕМЫ

Используя матрицу векторной системы и теорию изображений, интересно проследить, как меняется симметрия при переходе от основной системы к векторной. Выберем некоторый элемент симметрии и разбьем точки основной системы в пределах ячейки на группы, каждая из которых содержит точки одного полного цикла нашего элемента симметрии. Внутри групп точки расположим по возрастающим степеням основной операции выбранного элемента симметрии,

Для сокращения пусть

$$\begin{aligned}(r_0 + s_0 + \dots) &= R_0, \\(r_1 + s_1 + \dots) &= R_1, \\(r_p + s_p + \dots) &= R_p.\end{aligned}\tag{9.6}$$

Тогда (9.5) принимает вид

$$\begin{array}{cccccc} R_0 R_0 & R_0 R_1 & R_0 R_2 & R_0 R_3 & R_0 R_4 & \dots \\ R_1 R_0 & R_1 R_1 & R_1 R_2 & R_1 R_3 & R_1 R_4 & \dots \\ R_2 R_0 & R_2 R_1 & R_2 R_2 & R_2 R_3 & R_2 R_4 & \dots \\ R_3 R_0 & R_3 R_1 & R_3 R_2 & R_3 R_3 & R_3 R_4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}\tag{9.7}$$

Все элементы матрицы (9.7), расположенные параллельно направлению главной диагонали, оказываются друг к другу в таком же отношении, как пары векторов в (9.2), т. е. они связаны простейшей операцией лишенного трансляции остова элемента симметрии, характеризующего основную систему. Таким образом, этим элементом симметрии связаны как столбцы, так и строки (9.7). Последнее означает, что элементы векторной системы можно объединить в подсистемы сложных параллельных изображений, которые внутри подсистемы связаны лишенными трансляций элементами симметрии основной системы и обязательным центром инверсии, даже если он отсутствует в исходной основной системе.

Так как

$$R_p R_q = (r_p + s_p + \dots) (r_q + s_q + \dots),\tag{9.8}$$

то смысл каждого сложного произведения, входящего в матрицу (9.7), состоит в том, что оно является изображением полного набора всех неэквивалентных точек в точках другого такого же набора, который связан с первым операцией симметрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buerger M. J., Journ. Appl. Phys., 17, 379 (1946).
The interpretation of Harker syntheses.
2. Buerger M. J., Acta Cryst., 3, 87 (1950).
Vector sets.
3. Buerger M. J., Acta Cryst., 3, 243 (1950).
Vector sets, a correction.
4. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci. US, 36, 324 (1950).
The crystallographic symmetries determinable by x-ray diffraction.
5. Buerger M. J., Acta Cryst., 3, 465 (1950).
Tables of the characteristics of the vector representations of the 230 space groups.
6. Nowacki W., Schweiz. mineral. petrog. Mitt., 30, 147 (1950).
Beziehungen zwischen der Symmetrie des Kristall-, Fourier- und Patterson-Raumes.

7. Nowacki W., Schweiz. mineral. petrog. Mitt., **30**, 304 (1950).
Beziehungen zwischen der Symmetrie des Kristall-, Fourier- und Patterson-Raumes. II. Die Harker-Maxima in den triklinen, monoklinen und orthorhombischen Raumgruppen.
8. Nowacki W., Schweiz. mineral. petrog. Mitt., **33**, 114 (1953).
Beziehungen zwischen der Symmetrie des Kristall-, Fourier- und Patterson-Raumes. III. Die Harker-Maxima in den tetragonalen Raumgruppen.
9. Nowacki W., Schweiz. mineral. petrog. Mitt., **32**, 185 (1952).
Beziehungen zwischen der Symmetrie des Kristall-, Fourier- und Patterson-Raumes. IV. Allgemeine Auslöschungseinheiten.
10. Nowacki W., Acta Cryst., **5**, 852 (1952).
Die 62 allgemeinen Auslöschungseinheiten.
11. Nowacki W., Fouriersynthese von Kristallen, Basel, 1952.
12. Nowacki W., Tschermak's mineral. und petrog. Mitt., **4**, 261 (1954).
Über Pattersonsynthesen.

ТЕОРИЯ ФУНКЦИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХ ИЗОБРАЖЕНИЕ

В этой главе прежде всего рассматриваются соотношения между патерсоновскими функциями и векторными системами. Будет показано, что непрерывная функция Патерсона есть не что иное, как векторная система электронной плотности, и поэтому методы, развитые для решения векторных систем, можно непосредственно применять к расшифровке патерсоновских синтезов.

В гл. 8 показано, что векторная система дискретных точек расшифровывается вплоть до своей основной системы несколькими методами. В изложенных там изящных методах размышления решения используются все без исключения точки векторной системы; эта их особенность и обеспечивает правильность решения. Однако методы гл. 8 разработаны для расшифровки векторных систем, соответствующих основным системам из дискретных точек. Функция же Патерсона — патерсоновский синтез — это непрерывно изменяющаяся функция, а не система дискретных точек. Хотя обычный патерсоновский синтез можно преобразовать в обостренный и, таким образом, интерпретировать его как систему дискретных точек, все же существует совершенно иной, имеющий определенные преимущества путь расшифровки обычного патерсоновского синтеза. Это — разбираемый в настоящей главе метод функций, выделяющих изображение (функций-проявителей).

СВЯЗЬ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА С ВЕКТОРНОЙ СИСТЕМОЙ

Связь между векторными картами из дискретных точек и патерсоновскими картами можно выявить следующим образом [2]: разобьем основное и векторное пространства на равные элементарные объемы ΔV . Не ограничивая общности, можно взять для удобства ортогональное разбиение, так что $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$. Рассмотрим в основном пространстве два положения r и s и их окрестности. Пусть r и s находятся в двух различных элементарных объемах, обозначаемых соответственно ΔV_r и ΔV_s (фиг. 111, а), и пусть эти элементарные объемы содержат соответственно по r и s дискретных единичных

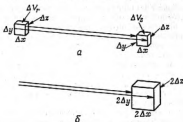
точек. Плотность дискретных точек в ΔV_r и ΔV_s будет

$$\begin{aligned}\frac{r}{\Delta V} &= \varrho_r, \\ \frac{s}{\Delta V} &= \varrho_s,\end{aligned}\quad (10.1)$$

так что

$$\begin{aligned}r &= \varrho_r \Delta V, \\ s &= \varrho_s \Delta V.\end{aligned}\quad (10.2)$$

Паре положений r и s основного пространства соответствует положение rs в векторном пространстве. Произведения — эквиваленты точек r и s из объемов ΔV_r и ΔV_s в векторном пространстве — представлены rs векторными точками. Фиг. 111, б показывает, что этот набор точек заключен в объеме векторного пространства, размеры которого



Фиг. 111.

$2\Delta x$, $2\Delta y$ и $2\Delta z$, т. е. он равен $2\Delta x 2\Delta y 2\Delta z = 8\Delta V$. Плотность точек в этом объеме

$$\frac{rs}{8\Delta V} = \frac{\varrho_r \Delta V \varrho_s \Delta V}{8\Delta V} = \frac{1}{8} \varrho_r \varrho_s \Delta V. \quad (10.3)$$

Далее обращаем внимание на то, что при учете соседних элементарных объемов основной системы ячейки векторной системы с объемом $8\Delta V$ перекрывают друг друга и каждая из них вносит вклад в плотность соседних ячеек. В частности, каждое положение (плюс окрестность) в векторном пространстве получает вклады от 8 окружающих объемов. Если это принять во внимание, то результирующая плотность векторной окрестности rs будет $\varrho_r \varrho_s \Delta V$.

Когда $\Delta V \rightarrow dV$, вес «векторной материи» в положении rs векторного пространства стремится к $\varrho_r \varrho_s dV$. Если в основном пространстве имеются другие пары положений (и их окрестностей), которые связаны вектором rs и вес которых отличен от нуля, то вес в положении rs векторного пространства будет $\int \varrho_r \varrho_s dV$, что, в соответствии

с выводами гл. 2, точно равно значению патерсоновской функции $P(\text{лут})$. Таким образом, векторная система, соответствующая непрерывно изменяющейся функции плотности в кристалле, — это функция Патерсона. Другими словами, *непрерывная функция Патерсона есть векторная система электронной плотности кристалла*.

После того как это показано, мы получаем возможность анализировать патерсоновские синтезы теми методами, которые были разработаны для дискретных векторных систем. Это является положительным прогнозом в поисках подходящих функций, которые будут автоматически выделять изображения в патерсоновских синтезах. Детали построения таких функций посвящены следующие разделы.

РАСПОЛОЖЕНИЕ ИЗОБРАЖАЮЩИХ МНОГОУГОЛНИКОВ [1, 2, 4]

В гл. 8 разобраны два общих систематических приема расшифровки точечной векторной системы, которые объединяют точки векторной системы либо в «набор (спектр) из многоугольников», либо в набор из n одинаковых n -угольников. Последний метод легко приспособить к расшифровке патерсоновских синтезов, и он особенно удобен для вывода количественных соотношений между электронной плотностью и патерсоновской функцией. Эти соотношения выражаются неравенствами, которые становятся все более сильными по мере того, как последовательными этапами строятся n -угольники с возрастающим n от 2-угольника (отрезок) до предельного n -угольника с максимальным n .

В гл. 8 было подчеркнуто, что векторную систему точек можно расчленить на изображения основной системы, причем с каждой точкой основной системы будет связано одно изображение. Аналитически это иллюстрируется тем, что матрица точечной векторной системы выражается как совокупность изображений n -угольника:

$$\begin{array}{ccccc}
 aa & ab & ac & ad & ae \\
 ba & bb & bc & bd & be \\
 ca & cb & cc & cd & ce \\
 da & db & dc & dd & de \\
 ea & eb & ec & ed & ee
 \end{array} = \begin{array}{c}
 a(a+b+c+d+e) \\
 b(a+b+c+d+e) \\
 c(a+b+c+d+e) \\
 d(a+b+c+d+e) \\
 e(a+b+c+d+e)
 \end{array} \quad (10.4)$$

$$\begin{array}{c}
 -(a+b+c+d+e)a \\
 -(a+b+c+d+e)b \\
 -(a+b+c+d+e)c \\
 -(a+b+c+d+e)d \\
 -(a+b+c+d+e)e
 \end{array} = \quad (10.5)$$

Правую часть (10.4) можно охарактеризовать как изображение n -угольника $(a+b+c+d+e)$, рассматриваемое последовательно из всех его вершин a, b, c, d и e . Осуществленная в (10.5) перегруппировка членов разрешается соотношением (8.4). Правую часть (10.5) можно охарактеризовать как изображение отдельных точек $a, b,$

c , d и e инвертированного многоугольника (инверсионный характер определяется знаком минус), рассматриваемое из вершины решающего многоугольника ($a + b + c + d + e$). Эту связь можно иллюстрировать очень просто геометрически, как то показано ниже на фиг. 113, 114. На фиг. 113 точки векторной системы объединены в набор из n n -угольников (в данном примере $n=5$). Чтобы при обсуждении этого вопроса не затемнять сущности специфичной терминологией векторных систем, предположим, что каждый из элементов векторной системы в левой части матрицы (10.4) представляет собой вектор, и тогда правую часть (10.4) можно интерпретировать как объединение этих векторов в векторные пучки. Если в многоугольнике взять произвольную точку и считать ее представителем своего многоугольника, тогда каждый пучок векторов можно представить единственным вектором, проведенным в эту произвольную точку. Таким образом, вместо разыскания всех векторов от начала к каждой точке векторной системы можно эту задачу упростить, если наборы точек объединить в многоугольники и заменить каждый из последних единственным вектором, проведенным из начала в точку, которая представляет данный многоугольник (данный векторный пучок). Набор таких векторов представлен на фиг. 113 точечным пунктиром. Из фиг. 114 видно, что этот набор векторов определяет систему точек, являющихся инвертированным многоугольником, и это находится в соответствии с правой частью (10.5).

Несколько более детальным и формальным описанием этого важного соотношения представляется следующее: матрица (10.4) является матрицей точечной векторной системы в самом строгом значении этого понятия и состоит из набора точек на концах векторов векторной системы. Рассмотрим связанную с ней матрицу, которую можно назвать *векторной матрицей* (в противоположность матрице векторной системы); она составлена из самих векторов, расположенных в определенном порядке

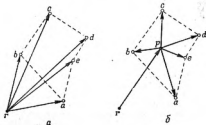
$$\begin{array}{ccccc}
 \overrightarrow{aa} & \overrightarrow{ab} & \overrightarrow{ac} & \overrightarrow{ad} & \overrightarrow{ae} \\
 \overrightarrow{ba} & \overrightarrow{bb} & \overrightarrow{bc} & \overrightarrow{bd} & \overrightarrow{be} \\
 \overrightarrow{ca} & \overrightarrow{cb} & \overrightarrow{cc} & \overrightarrow{cd} & \overrightarrow{ce} \\
 \overrightarrow{da} & \overrightarrow{db} & \overrightarrow{dc} & \overrightarrow{dd} & \overrightarrow{de} \\
 \overrightarrow{ea} & \overrightarrow{eb} & \overrightarrow{ec} & \overrightarrow{ed} & \overrightarrow{ee}
 \end{array} \quad (10.6)$$

Каждая из строк в (10.6) представляет пучок векторов. Несколько более общий случай такого пучка показан на фиг. 112, а, а именно пучок векторов

$$\overrightarrow{ra}, \overrightarrow{rb}, \overrightarrow{rc}, \overrightarrow{rd}, \overrightarrow{re} = r(a, b, c, d, e). \quad (10.7)$$

Это пучок векторов, выходящих из точки r к точкам многоугольника $(a + b + c + d + e)$. Каждый из векторов (10.7) можно построить из вектора rp от r до некоторой произвольно выбранной точки p внутри многоугольника (фиг. 112, б) плюс вектор от p до конкретной вершины многоугольника. В частности,

$$\vec{ra} = \vec{rp} + \vec{pa}. \quad (10.8)$$



Фиг. 112.

Используя одну и ту же точку p , можно преобразовать (10.7) в

$$\begin{aligned} & \vec{rp} + \vec{pa}, \\ & \vec{rp} + \vec{pb}, \quad \vec{rp} + \vec{pc}, \quad \vec{rp} + \vec{pd}, \quad \vec{rp} + \vec{pe}, \\ \vec{ra}, \vec{rb}, \vec{rc}, \vec{rd}, \vec{re} = & \vec{rp} + p(a, b, c, d, e), \quad (10.9) \\ & \vec{rp} + \vec{pa}, \end{aligned}$$

$$\vec{ra}, \vec{rb}, \vec{rc}, \vec{rd}, \vec{re} = \vec{rp}. \quad (10.10)$$

Последний член правой части (10.9) является «звездой» векторов от выбранной точки p к каждой из вершин многоугольника. Если точка p фиксирована, то этот член является просто векторным описа-

нием многоугольника. Член rp в (10.9) описывает расположение многоугольника относительно точки r . Весь пучок векторов в (10.9)

можно замеснить вектором многоугольника \vec{aP} , как в (10.10). В этих обозначениях (10.6) можно переписать

$$\begin{array}{cccccc} \vec{aa} & \vec{ab} & \vec{ac} & \vec{ad} & \vec{ae} & \vec{aP}, \\ \vec{ba} & \vec{bb} & \vec{bc} & \vec{bd} & \vec{be} & \vec{bP}, \\ \vec{ca} & \vec{cb} & \vec{cc} & \vec{cd} & \vec{ce} & = \vec{cP}, \\ \vec{da} & \vec{db} & \vec{dc} & \vec{dd} & \vec{de} & \vec{dP}, \\ \vec{ea} & \vec{eb} & \vec{ec} & \vec{ed} & \vec{ee} & \vec{eP}. \end{array} \quad (10.11)$$

Поэтому и соответствующую матрицу (10.4) векторной системы можно записать в виде

$$\begin{array}{ll} a(a+b+c+d+e) & aP, \\ b(a+b+c+d+e) & bP, \\ c(a+b+c+d+e) & = cP, \\ d(a+b+c+d+e) & dP, \\ e(a+b+c+d+e) & eP. \end{array} \quad (10.12)$$

Последнее можно интерпретировать как совокупность изображений решающего многоугольника P , который рассматривается из его собственных вершин a, b, c, d и e . Что это означает, можно увидеть, если записать (10.11) или (10.12) в обращенной форме, имея в виду соотношение $\vec{aP} = -\vec{Pa}$:

$$\begin{array}{ll} aP & -Pa \\ bP & -Pb \\ cP & = -Pc = -P(a+b+c+d+e), \\ dP & -Pd \\ eP & -Pe \end{array} \quad (10.13)$$

Этот результат можно интерпретировать как отрицательное (инвертированное) изображение решения, рассматриваемое из некоторой точки решения p .

Изложенный анализ показывает, что если векторная система объединена в n n -угольников (т. е. в n решений), то взаимное расположение этих многоугольников¹ (каждый из которых является решением) представляет инвертированное решение. Этот вывод мы повторим в виде имеющей некоторое значение теоремы о расположении выделенных изображений.

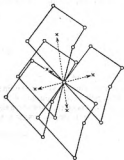
Теорема 1. *Положения полной системы многоугольников изображений (их изображающих точек) в векторной системе составляют полное инвертированное решение.*

¹ То есть объединяющий их еще один многоугольник. — Прим. ред.

Инвертированное решение, определенное таким образом, получается с правильным весом. Это следует из (10.4) и иллюстрируется фиг. 109 гл. 8.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРЕМЫ О РАСПОЛОЖЕНИИ ПОЛНОЙ СИСТЕМЫ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПРИ РАСШИФРОВКЕ ВЕКТОРНЫХ СИСТЕМ [1—4]

Чтобы показать, как теорема 1 позволяет расшифровывать векторную систему, снова начнем с предположения, что решение векторной системы известно, т. е. что на фиг. 113 известно расположение точек, составляющих один многоугольник. Если этот n -угольник



Фиг. 113.

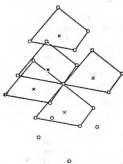


Фиг. 114.

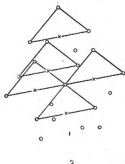
перемещать параллельно самому себе по ячейке векторной системы, то вывятся n положений, в которых его точки совпадут с точками векторной системы. Эти n положений отмечены на фиг. 113 крестиками. Совокупность — набор таких положений (крестиков) представляет инвертированное решение (фиг. 114), и, более того, веса точек, определенные по способу, иллюстрируемому фиг. 121, соответствуют правильным весовым значениям решения векторной системы.

Простым следствием изложенного является то, что если известно одно решение векторной системы и оно используется описанным выше способом, то получается еще одно решение, связанное с первым центром инверсии. Но в приведенном выше анализе полное решение взято за исходное только для иллюстрации характера процесса. Метод является гораздо более мощным, а не только иллюстрацией, ибо если известен любой минимальный фрагмент решения, то тем же самым способом можно найти все решение. Справедливость этого вытекает из аналитического описания в матричной форме процесса

расшифровки векторной системы методом последовательного объединения ее точек в набор из 2-угольников, 3-угольников, 4-угольников и, наконец, n -угольников. Последовательное объединение выполняется так, как показано на стр. 222, и является краткой записью соотношений (8.11)–(8.14). Это — аналитическое представление процесса объединения точек векторной системы сначала в систему изображений отрезка, далее добавлением точки к каждому изображению отрезка в систему изображений треугольника, затем добавлением точки к каждому изображению треугольника в систему изображений четырехугольника и наконец, добавлением точки



Фиг. 115.



Фиг. 116.

к каждому изображению четырехугольника в систему изображений пятиугольника. Для основной системы с числом точек $n=5$ таким образом будут исчерпаны все точки векторной системы, т. е. каждая точка векторной системы войдет в одну из пяти изображений пятиугольника, и любой из последних составит решение. Но для каждой стадии процесса верны соотношения, аналогичные (10.4), а следовательно, и (10.5). Другими словами, если в векторной системе можно найти какое-либо изображение с $n \geq 2$, то может быть найдена и полная система этих изображений. Если каждое такое изображение системы отметить связанной с ним точкой, вес которой принимается равным весу этого изображения, то система подобных точек будет гипертированным решением с правильными весовыми значениями. Графическую иллюстрацию этого дают фиг. 115 и 116.

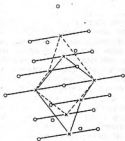
Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство: если зафиксировано изображение отрезка и далее оно перемещается параллельно самому себе по ячейке векторной системы, то случайно могут

встретиться две точки, расположенные так, что они определяют отрезок прямой, равный и параллельный нашему. Эта случайность, несмотря на строгое выполнение процедуры розыска, даст ложное изображение отрезка, порожаемое чисто случайным соотношением между двумя точками в векторной системе:

$$\begin{array}{rcl}
 \begin{array}{ccccc}
 aa & ab & ac & ad & ae \\
 ba & bb & bc & bd & be \\
 ca & cb & cc & cd & ce \\
 da & db & dc & dd & de \\
 ea & eb & ec & ed & ee
 \end{array} & = & \begin{array}{ccccc}
 aa & ab & ac & a(d+e) \\
 ba & bb & bc & b(d+e) \\
 ca & cb & cc & c(d+e) \\
 da & db & dc & d(d+e) \\
 ea & eb & ec & e(d+e)
 \end{array} \\
 & & \\
 & & \begin{array}{ccccc}
 aa & ab & ac & a(c+d+e) \\
 ba & bb & bc & b(c+d+e) \\
 ca & cb & cc & c(c+d+e) \\
 da & db & dc & d(c+d+e) \\
 ea & eb & ec & e(c+d+e)
 \end{array} \\
 & = & \\
 & & \begin{array}{ccccc}
 aa & a(b+c+d+e) \\
 ba & b(b+c+d+e) \\
 ca & c(b+c+d+e) \\
 da & d(b+c+d+e) \\
 ea & e(b+c+d+e)
 \end{array} \\
 & = & \\
 & & \begin{array}{ccccc}
 a(a+b+c+d+e) \\
 b(a+b+c+d+e) \\
 c(a+b+c+d+e) \\
 d(a+b+c+d+e) \\
 e(a+b+c+d+e)
 \end{array}
 \end{array} \quad (10.14)$$

Такое совпадение изображения с обычно небольшим числом точек векторной системы, которые случайно связаны нужным (ненужным) образом, становится тем менее вероятным, чем больше в изображении точек, с которыми необходимо получить одновременное совпадение. Таким образом, уверенность в успехе выделяющего изображения процесса возрастает, когда число вершин p p -угольного изображения возрастает и становится максимальным при $p = n$. Это позволяет повысить надежность решения путем исследования его на различных стадиях. Первоначально выбирается некоторая точка и соединяется с началом; таким образом фиксируется некоторый отрезок. Далее могут быть найдены изображения этого отрезка; их расположение с соответствующими весовыми значениями и принимается за пробное решение. Если по указанным выше причинам или по другим причинам, о которых речь будет идти далее, в этом решении окажется слишком много точек для согласования их с n точками основной системы, то число точек в пробном решении нужно сократить, выбирая одну из них и испытывая ее путем добавления к первоначальному отрезку решения. Образуется треугольник; если

он действительно является частью решения, то в векторной системе мы должны найти и его изображения, которые выявляются при перемещении нового многоугольника (улучшенного от отрезка с $p = 2$ до треугольника с $p = 3$) по векторной системе. Для многоугольника с тремя точками уже менее вероятно, чем для отрезка, случайное совпадение с точками векторной системы. Но если и для треугольника мы сталкиваемся со слишком большим числом положений совпадения, т. е. если новое решение даст число совпадений, большее чем число точек основной системы, то приходится выбирать еще одну точку этого решения и прибавлять ее к треугольнику, чтобы получить четырехугольник, который в свою очередь используется для анализа совпадений его вершин с точками векторной системы. Продолжая этот поэтапный метод, можно превратить пробное решение, определенное изображениями исходного отрезка, в решение, которое удовлетворяет следующим положениям: а) оно исчерпывает все n^2 точек векторной системы и б) дает n положений n -угольника, причем в) сами эти положения (см. фиг. 113) составляют инвертированный n -угольник с правильным весом.



Фиг. 117.

Здесь желательно снова обратить внимание на невозможность (гл. 8) различить правое и левое изображения отрезка. Поэтому если основная система нецентросимметрична, то решение в результате первого исследования с помощью изображений отрезка содержит в себе точки как правого, так и левого решений (фиг. 117). Эти точки соединяются отрезком, изображения которого были использованы в векторной системе для нахождения решения. Чтобы освободить пробное решение от одного из энантиоморфных решений, достаточно просто добавить какую-либо точку пробного решения к изображениям исходного отрезка, что превратит их в изображения треугольника (см. фиг. 116). В общем случае такие изображения треугольника будут либо левыми треугольниками, либо правыми, что зависит от выбора дополнительной точки. Если по векторной системе перемещать такой (правый или левый) треугольник, то его совпадения с точками системы выделяют только одно решение. Таким путем нежелательное инвертированное решение будет исключено.

Когда основная система центросимметрична, то весь вопрос о нежелательном инвертированном решении отпадает, если только за исходный отрезок для выделения изображений выбран отрезок

зок от начала в точку векторной системы, соответствующую паре точек основной системы, связанных в ней центром симметрии. Вообще говоря, это частный случай более широкого вопроса о кратных изображениях, которому посвящен следующий параграф.

КРАТНОСТЬ ПАТЕРСОНОВСКИХ ПИКОВ [1—4]

Для наиболее успешного выбора отрезка исходного изображения требуется знать относительные веса патерсоновских пиков. Патерсоновские пики могут иметь увеличенный вес в результате случайного совпадения двух или большего числа пиков, но может иметь место также совершенно точное и закономерное наложение благодаря симметрии. Кратности пиков, обусловленной симметрией, были посвящены специальные разделы в гл. 6 и 7. Здесь же мы напомним только следующее: пики инверсии (пики, соответствующие векторам между эквивалентными атомами, связанными в структуре центром симметрии) являются единичными пиками; пики отражения (пики, соответствующие векторам между эквивалентными атомами, которые связаны в структуре симметрией, содержащей отражение) будут единичными, если отражающая плоскость параллельна нечетной оси, и двойными, если плоскость параллельна четной оси; что касается пиков вращения (пиков, порождаемых двумя атомами, связанными в структуре осью симметрии), то они являются единичными для некоторых операций вращения и кратными для других.

Таким образом, о кратности патерсоновского пика можно судить по симметрии. Если также можно оценивать сравнением данного пика с начальным, о чем подробно говорилось в гл. 6. Начальный пик имеет вес, равный $\sum_j Z_j$, где Z_j — число электронов j -го атома и сумма берется по всем атомам ячейки кристалла. Так как вес начального пика известен, то это дает возможность нормировать по нему любой другой пик патерсоновского синтеза. Очевидно, что если выбранный (симметрический) пик имеет вес Z_j , то он единичный, если же его вес $2Z_j$, то он двойной и т. д.

Решения, вытекающие из кратных изображений [1—4]. Если для образования отрезка, который используется в качестве первого изображения, выбрать кратный пик, то такой выбор приведет к нежелательному кратному решению. Это становится очевидным, если совместить два элемента матрицы векторной системы в одной точке. Предположим, что в основной системе имеются две пары точек, расположенных так, что векторы между точками каждой из этих пар равны. В векторном пространстве эти два вектора совпадут, и точка на конце совпавших векторов будет кратной. Отрезок, соединяющий эту точку с началом, имеет две системы изображений. Одна система изображений соответствует одному из параллельных

отрезков основной системы, а другая — второму аналогичному отрезку основной системы.

Формальная трактовка этого следующая:

Пусть точки кристаллической системы будут $a + b + c + d + e$; предположим, что вектор $\overrightarrow{bc} = \overrightarrow{de}$. Тогда точки bc и de совпадают в векторной системе, т. е.

$$bc = de. \quad (10.15)$$

Если к обеим сторонам равенства прибавить по начальной точке, то

$$bb + bc = dd + de. \quad (10.16)$$

Эквивалентной записью через изображения отрезка будет

$$b(b + c) = d(d + e). \quad (10.17)$$

Это означает, что изображение отрезка $(b + c)$ в точке b точно такое же, как изображение отрезка $(d + e)$ в точке d . Иными словами, эти изображения отрезков совпадают. Но в соответствии с интерпретацией матрицы векторной системы каждый такой отрезок является одним из целого столбца аналогичных изображений, т. е. все блоки матрицы (10.18), заключенные в прямоугольники, равны и параллельны между собой, а два из них в соответствии с (10.17) точно совпадают. В матрице (10.18) между блоками, соответствующими перекрывающимся отрезкам, проведена соединительная линия.

$$\begin{array}{lcl}
 aa & \boxed{ab \quad ac} & \boxed{ad \quad ae} \\
 ba & \boxed{bb \quad bc} & \boxed{bd \quad be} \\
 ca & \boxed{cb \quad cc} & \boxed{cd \quad ce} \\
 da & \boxed{db \quad dc} & \boxed{dd \quad de} \\
 ea & \boxed{eb \quad ec} & \boxed{ed \quad ee}
 \end{array} \quad (10.18)$$

Рассмотренное разложение матрицы (10.18) на отрезки показывает, что если за исходное изображение выбрать отрезок $bb + bc = b(b + c)$ то в качестве системы изображений появятся отрезки, соответствующие более чем одному столбцу матрицы. Но и это не исчерпывает полного числа выделяемых отрезков, так как нижняя левая пара точек матрицы (10.18) $da + ea$ связана центром симметрии с верхней правой парой точек $ad + ae$ и, следовательно, является параллельным отрезком. Полное число выделяемых отрезков лучше

определять объединением точек матрицы в некоторый набор изображений отрезка и в инвертированный эквивалент этого набора. Если нет совпадающих векторов, то число равных и параллельных отрезков для основной системы с $l = 5$ равно четырем плюс еще четыре отрезка, связанные с первыми инверсной

$$\begin{array}{ccc}
 aa & ab & ac \\
 ba & bb & bc \\
 ca & cb & cc
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline ad & ae \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline bd & be \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline cd & ce \\
 \hline
 \end{array}
 \quad (10.19)$$

$$\begin{array}{|c|}
 \hline da \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline db \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline dc \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline dd & de \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline ee \\
 \hline
 \end{array}$$

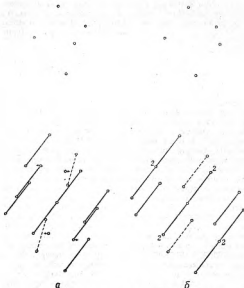
Но если имеет место вырождение (10.15), из которого следуют (10.16) и (10.17), то в качестве изображений выступают следующие десять равных и параллельных отрезков [пары отрезков, соединенные в (10.20) вместе, считаются за один отрезок веса 2]:

$$\begin{array}{ccc}
 aa & ab & ac \\
 ba & bb & bc \\
 ca & cb & cc
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline ad & ae \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline bd & be \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline cd & ce \\
 \hline
 \end{array}
 \quad (10.20)$$

$$\begin{array}{|c|}
 \hline da \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline db \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline dc \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|c|}
 \hline dd & de \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{|c|}
 \hline ee \\
 \hline
 \end{array}$$

Все эти соотношения для векторных систем, которые строятся для основных систем как без параллельных векторов, так и с таковыми, иллюстрируются соответственно фиг. 118, а и 118, б.

Ложная симметрия, порождаемая кратностью изображающей точки. При решении векторной системы или патерсоновского синтеза мы прежде всего стоим перед необходимостью выбора подходящего для начала расшифровки пика. Обычная в таком случае ситуация иллюстрируется фиг. 119, на которой представлена простая основная система, обладающая центром симметрии. Какая-либо пара

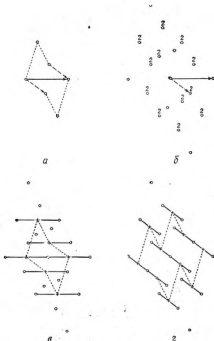


Фиг. 118. Основная система, все векторы которой различны, и ее векторная система (а); основная система, в которой есть равные векторы, и ее векторная система (б).

Пунктиром (см. фиг. 118, б) показаны два отрезка, которые можно считать с произвольными, если не знать их ориентации (пунктиров на фиг. 118, а).

По Бэртону [4].

точек, связанных инверсией, определяет показанный на фиг. 119, а вектор, который в общем случае не параллелен никакому другому вектору. В векторной системе (фиг. 119, б) он определяет единичную (с весом 1) векторную точку. Если эту единичную точку соединить с началом и использовать изображения получившегося отрезка для разложения векторной системы, то в результате получится единственное решение (фиг. 119, в). В противоположность этому векторные точки, соответствующие не связанным центром симметрии парам точек основной системы (фиг. 119, а), определяют двойные (двойного веса) точки векторной системы (фиг. 119, б). Если такую



Фиг. 119. Сравнение результатов использования в качестве конца изображения отрезка единичной и двойной точек.

По Боргеру [4].

точку соединить с началом и использовать изображения получившегося отрезка для разложения векторной системы, то в результате мы получим два наложенных друг на друга решения, имеющих общий исходный отрезок. Полученные два решения эквивалентны и связаны трансляцией. Поскольку сочетание трансляции с центром симметрии создает произвольный центр симметрии, расположенный от первого на расстоянии половины трансляции, то из этого следует,

что наше двойное решение содержит истинный центр симметрии структуры плюс ложный центр, который связывает между собой два решения. Аналогичное удвоение решений имеет место при наличии других элементов симметрии.

ФУНКЦИИ, ВЫДЕЛЯЮЩИЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ (ФУНКЦИИ-ПРОЯВИТЕЛИ) [1—4]

Для применения только что изложенной теории на практике возможны два пути. Путь, кажущийся более очевидным, сводится к попытке локализовать на функции Патерсона пики и после этого найти, например, графическим методом определяемые ими изображения. Эту прямую методику трудно применить, поскольку обычно многие патерсоновские пики тонут в фоне и потому неразличимы. Кроме того, области больших значений функции Патерсона часто оказываются слившимися неразрешенными пиками. Практическая ценность использования таких методов возрастает, если исходную патерсоновскую функцию преобразовать в «обостренную» или в «сфокусированную» (на определенный атом или атомы) функцию (гл. 4). Цель подобного преобразования — обеспечить максимально возможное разрешение n^2 пиков патерсоновского синтеза.

Другой и лучше зарекомендовавший себя метод состоит в построении функции, которая автоматически разыскивает положения изображения на функции Патерсона. Такая функция была названа автором функцией, выделяющей изображение (*функцией-проявителем*). Для формулировки желаемых характеристик такой функции вернемся к фиг. 113 и предположим, что решение известно, т. е. известны относительные положения вершин одного из решающих многоугольников.

Эти относительные положения можно задать произвольно выбранным началом плюс координаты ($n - 1$) других точек:

$$\begin{aligned} 000, \\ u_1v_1w_1, \\ u_2v_2w_2, \\ u_3v_3w_3, \\ u_4v_4w_4. \end{aligned} \quad (10.21)$$

Сдвинем наш многоугольник в пределах ячейки в новое положение, определяемое трансляцией с компонентами xuz . В этом положении координаты его вершин будут

$$\begin{aligned} 000 + xuz, \\ u_1v_1w_1 + xuz, \\ u_2v_2w_2 + xuz, \\ u_3v_3w_3 + xuz, \\ u_4v_4w_4 + xuz. \end{aligned} \quad (10.22)$$

Первоначально для ясности предположим, что патерсоновский синтез представляет просто векторную систему из взвешенных дискретных точек, не перекрывающих друг друга. Искомая функция, выделяющая изображение (функция-проявитель), должна в точках с указанными в (10.22) координатами определяться через величины патерсоновской функции и обращаться в нуль, когда трансляция xuz не приводит к совпадению исходного многоугольника с одним из его изображений; для тех же xuz , которые определяют трансляцию, приводящую к такому совпадению, значения функции должны становиться большими.

Были предложены три вида функций, выделяющих изображение. Это функция произведения, функция минимализации и функция суммы. В последующих разделах разбираются теория и свойства этих функций.

ФУНКЦИЯ ПРОИЗВЕДЕНИЯ [1—4]

Функция произведения определяется как произведение значений патерсоновской функции в p вершинах многоугольника, выделяющего изображение. Поскольку многоугольник (на фиг. 113 — пятиугольник) предполагается свободно скользящим по всему объему патерсоновской ячейки, то и координаты xuz в (10.22) принимают все возможные значения. Произведение

$$\begin{aligned} P_d(xuz) = & P(0\ 0\ 0 + xuz) \times \\ & \times P(u_1v_1w_1 + xuz) \times \\ & \times P(u_2v_2w_2 + xuz) \times \\ & \times P(u_3v_3w_3 + xuz) \times \\ & \times P(u_4v_4w_4 + xuz) \end{aligned} \quad (10.23)$$

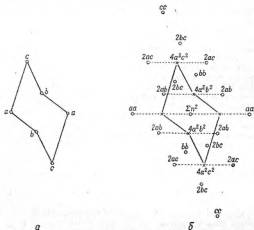
имеет нулевое значение для всех xuz , кроме тех, которые совмещают все пять вершин многоугольника с пятиугольным изображением фиг. 113. В тех случаях (для соответствующих величин xuz), когда такое совпадение имеет место, произведение становится большим и его величина будет достаточно просто связана с электронной плотностью $\rho(xuz)$, если только, как будет показано ниже, подходящим образом учесть все точки изображения.

На первых этапах расшифровки патерсоновского синтеза полное решение, как правило, неизвестно. Обычно удается разыскать только некоторую точку, которой можно приписать единичный вес, например $u_1v_1w_1$, и далее исследователю желательно построить функцию, которая выделяла бы изображения отрезка, образованного соединением точки $u_1v_1w_1$ с началом (фиг. 120, б). Легко видеть, что частичное произведение, составленное из первых двух сомножителей полного произведения (10.23), а именно:

$$\begin{aligned} P_d(xuz) = & P(0\ 0\ 0 + xuz) \times \\ & \times P(u_1v_1w_1 + xuz) \end{aligned} \quad (10.24)$$

действительно находит и выделяет изображения этого отрезка, поскольку это произведение сохраняет нулевое значение всегда, когда трансляция xy_2 не накладывает исходный отрезок на одно из его изображений. За исключением исходного отрезка от 000 до a_1, a_2, a_3 , все ненулевые произведения $P_d(xy_2)$ связаны со значениями электронной плотности в соответствующих точках основной системы простым соотношением, которое сейчас будет выведено.

Основное соотношение между функцией произведения и электронной плотностью [2—4]. Рассмотрим сначала упрощенную центросимметричную двумерную карту электронной плотности (фиг. 120, а). (Это взвешенное повторение фиг. 119, а.) В соответствии с приведенной выше методикой выделяем единичную точку векторной системы, например aa (фиг. 120, б), и будем считать ее одним концом изображения некоторого отрезка (другой его конец в начале). Все изображения этого отрезка показаны на фиг. 120, б, и в центре каждого изображения записаны значения функции $P_d(xy_2)$, т. е. произведение патерсоновских весов на концах изображения отрезка. Замечаем, что, за исключением двух изображений, содержащих начало, каждое произведение есть квадрат веса точки основной системы, умноженный на масштабный фактор $4a^2$, т. е. действительно функция произведения связана простым



Фиг. 120. Функция произведения для изображения отрезка в векторной системе, соответствующей центросимметричной основной системе.

соотношением с электронной плотностью (с весами точек основной системы):

$$\Pi_2(xy) = [4a^2] \varrho^2(xy). \quad (10.25)$$

Здесь $4a^2$ — масштабный фактор. Уравнение показывает, что электронная плотность получается из функции произведения очень просто, а именно мы находим ϱ из (10.25):

$$\varrho(xy) = \frac{1}{\sqrt{4a^2}} \sqrt{\Pi_2(xy)}. \quad (10.26)$$

Легко видеть, что a^2 в масштабном факторе (10.26) определяется весом той точки, которая выбрана для получения исходного изображения, а четверка соответствует обязательным двойным весам всех точек векторной системы, порожденных не связанными симметрией точками центросимметричной основной системы. В самом деле, a^2 есть $P(u)$ в точке изображения. Обозначая через ${}^a\Pi_2$ функцию произведения, в которой за исходную взята точка aa , имеющая координаты aa , можно явно ввести в (10.26) патерсоновскую функцию

$$\varrho(xy) = \frac{1}{2\sqrt{P(u)}} \sqrt{{}^a\Pi_2(xy)}. \quad (10.27)$$

Обобщение соотношения между функцией произведения и электронной плотностью [2—5]. Чтобы обобщить только что полученный предварительный результат, обратимся к трехмерной нецентросимметричной основной системе. Система взвешенная, т. е. точки ее характеризуются определенными весовыми множителями (фиг. 121, а). Соответствующая векторная система изображена на фиг. 121, б. За исходный взят отрезок от начала (фиг. 122, а) до точки bd с координатами u_1, v_1, w_1 ; все изображения этого отрезка показаны на фиг. 122, а. На фиг. 122, б выделены середины всех изображений отрезка с приписанными им весами, которые равны произведению весов на концах соответствующего изображения. Если не учитывать (указанного на фиг. 122, б пунктиром) инвертированного изображения, то эти весовые значения равны квадратам электронной плотности основной системы (фиг. 121, а), умноженным на масштабный фактор bd . Таким образом, зависимость, отвечающей (10.25), будет

$$\Pi_1(xyz) = bd \varrho^2(xyz). \quad (10.28)$$

Так как bd равно $P(u_1, v_1, w_1)$ в точке исходного изображения, то

$$\varrho(xyz) = \frac{1}{\sqrt{P(u_1, v_1, w_1)}} \sqrt{\Pi_1(xyz)}. \quad (10.29)$$

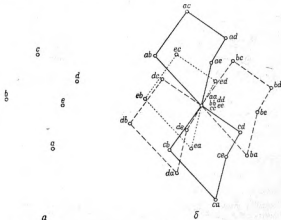
Это соотношение справедливо только в том случае, когда все патерсоновские пики дискретны.

В случае перекрывания патерсоновских пиков, как это имеет место в патерсоновских синтезах для реальных кристаллов, один или оба члена, входящие в Π_2 , оказываются завышенными на некоторую

случайную величину. Соответственно увеличивается и правая часть равенства (10.29), которое, таким образом, нарушается, но остается справедливым неравенство

$$\varrho(xyz) \leq \frac{1}{\sqrt{P(u_1 u_2 u_3)}} \sqrt{H_2(xyz)}. \quad (10.30)$$

Это неравенство легко обобщается. Если выделяющая изображение функция произведения строится из p членов, т. е. для выделения

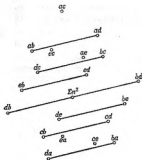


Фиг. 121. Возмущенная основная система (а) и ее векторная система (б).

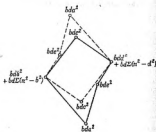
изображений p -угольника (фиг. 123, а), то соотношение между этой функцией (фиг. 123, б) и электронной плотностью будет

$$\varrho(xyz) \leq \frac{1}{\sqrt[p]{K}} \sqrt[p]{H_p(xyz)}, \quad (10.31)$$

где K — постоянная величина. Если с помощью (10.31) найдено некоторое изображение и одной из его вершин является начало, то неравенство становится несколько менее сильным, поскольку один из членов в $H_p(xyz)$ есть вес начального пика. Но это обстоятельство не приводит к реальному уменьшению получаемой информации,

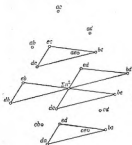


a

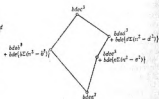


b

Ф и г. 122. Функция пропавления для изображения отрезка.



a



b

Ф и г. 123. Функция произведения для изображения треугольника.

так как оно относится к тем самым изображениям, которые были заложены нами в исходную выделяющую изображения функцию и далее последняя просто возвращает эти сведения обратно.

Аналитический подход к функции произведения [1, 2]. Функцию произведения можно записать в виде ряда Фурье с обычными величинами $|F|^2$ в качестве коэффициентов. Форма вычислений определяется результатом подстановки в (10.24) функции Патерсона

$$P(xyz) = \frac{1}{V} \sum_k \sum_l \sum_i |F_{hkl}|^2 e^{-i(2\pi)(kx+ly+i)}, \quad (10.32)$$

Далее, получаем¹

$$\begin{aligned} \Pi_2(xyz) &= \\ &= \frac{1}{V} \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{l_1} |F_{h_1 k_1 l_1}|^2 e^{-i2\pi[h_1(z+\frac{1}{2}x)+k_1(y+\frac{1}{2}x)+l_1(z+\frac{1}{2}x)]} \times \\ &\times \frac{1}{V} \sum_{h_2} \sum_{k_2} \sum_{l_2} |F_{h_2 k_2 l_2}|^2 e^{-i2\pi[h_2(z-\frac{1}{2}x)+k_2(y-\frac{1}{2}x)+l_2(z-\frac{1}{2}x)]}, \quad (10.33) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Pi_3(xyz) &= \frac{1}{V^2} \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{l_1} \sum_{h_2} \sum_{k_2} \sum_{l_2} |F_{h_1 k_1 l_1}|^2 |F_{h_2 k_2 l_2}|^2 \times \\ &\times e^{-i2\pi[(h_1-h_2)z+(k_1-k_2)y+(l_1-l_2)x]} \times \\ &\times e^{-i2\pi[(h_1+h_2)z+(k_1+k_2)y+(l_1+l_2)x]}. \quad (10.34) \end{aligned}$$

В обычных условиях, когда выполняется закон Фриделя

$$|F_{hkl}|^2 = |F_{-h-k-l}|^2, \quad (10.35)$$

выражение для Π_2 можно упростить, поскольку при этом

$$|F_{h_1 k_1 l_1}|^2 |F_{h_2 k_2 l_2}|^2 = |F_{h_1 k_1 l_1}^*|^2 |F_{h_2 k_2 l_2}|^2 \text{ и т. д.}, \quad (10.36)$$

а экспоненциальные множители (10.34), связанные с этими коэффициентами, дают противоположные фазы. Как результат при суммировании мнимые части экспонент исчезают и остаются только их действительные части, т. е. (10.34) сводится к виду

$$\begin{aligned} \Pi_2(xyz) &= \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{h_1} \sum_{k_1} \sum_{l_1} \sum_{h_2} \sum_{k_2} \sum_{l_2} |F_{h_1 k_1 l_1}|^2 |F_{h_2 k_2 l_2}|^2 \times \\ &\times \cos \pi [(h_1 - h_2)z + (k_1 - k_2)y + (l_1 - l_2)x] \times \\ &\times \cos 2\pi [(h_1 + h_2)z + (k_1 + k_2)y + (l_1 + l_2)x]. \quad (10.37) \end{aligned}$$

Часть указанных в формуле суммирований, а также и первый косинусовый множитель не имеют отношения к собственно суммированию

¹ Обычно за начало координат принимается середина вектора u и v , поэтому в переводе в формулы (10.33) и (10.37) внесены соответствующие исправления. — *Прим. ред.*

Фурье и связаны только с образованием сложных коэффициентов Фурье. Таким образом, (10.37) представляет собой ряд Фурье, схожий с суммированием при построении диаграммы электронной плотности центросимметричного кристалла. Здесь же заметим, что вычисление по (10.37) более сложно, чем образование функции произведения методом, описываемым в гл. 12.

ФУНКЦИЯ МИНИМАЛИЗАЦИИ

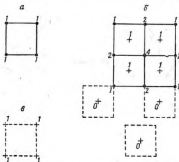
Наличие на патерсоновских синтезах непрерывного фона обуславливает и соответствующую неприятную сторону функции произведения. Поскольку вершины многоугольника, перемещающегося по патерсоновскому пространству, все проходят в области фона, то и функция произведения характеризуется непрерывным фоном. Но стоит одной или нескольким (но не всем одновременно) вершинам многоугольника случайно сойтись с патерсоновскими пиками, как функция произведения принимает значение большее, чем фон, т. е. такие случайные совпадения порождают на карте функции произведения небольшие ложные пики, которые не соответствуют каким-либо деталям карты электронной плотности.

Желательна такая функция выделения, значения которой остаются непрерывно малыми даже и тогда, когда несколько вершин многоугольника совпадают с патерсоновскими пиками, но еще хотя бы одна его вершина находится в области фона, т. е. до тех пор, пока этой функцией *не будет «поймано»* (найдено) одно из «настоящих» изображений многоугольника. Функция, обладающая таким свойством, получила название *функции минимизации*.

Основы теории. Чтобы понять сущность функции минимизации, сначала рассмотрим систему из точек одинакового веса. Простейший пример такой системы — точки в вершинах квадрата — приведен на фиг. 124, а. Этот квадрат является полным решением векторной системы фиг. 124, б. Заставим этот квадрат (многоугольник изображения) скользить по ячейке векторной системы. В каждый момент вершины этого квадрата совпадают с четырьмя точками векторной системы, имеющими определенный вес, который может быть и нулем. Минимальное из этих четырех взвешенных значений и есть значение функции минимизации, которое записывается в некоторой точке, связанной с положением квадрата, например в его центре. В результате постепенного прохождения центром квадрата всей площади элементарной ячейки векторной системы мы получаем во всех точках непрерывную запись значений функции минимизации. На чрезмерно упрощенной фиг. 124, б значения функции даны лишь для положений, отмеченных крестиками, и легко видеть, что значения функции не равны нулю только тогда, когда *все* четыре вершины перемещающегося квадрата совпадают с точками векторной системы ненулевого веса. На фиг. 124, б пунктиром показаны три положения,

в которых вершины квадрата совпадают соответственно с двумя, одной и не совпадают ни с одной из точек ненулевого веса. Во всех этих положениях величина функции минимализации равна нулю. Таким образом, функция минимализации (*М-функция*) очень хорошо удовлетворяет требованиям, предъявленным нами к функции выделения изображения.

Только что описанная функция минимализации является сугубо частным примером этой функции в том отношении, что веса всех точек изображения одинаковы. Тем не менее это весьма полезный частный вид функции и в этом виде она непосредственно применима,



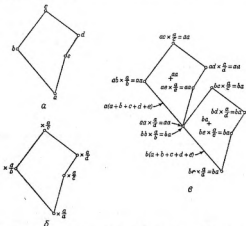
Ф и г. 124. Вывод функции минимализации в простейшем случае.

a — основная система; *b* — векторная система, соответствующая данной основной системе; δ^+ — функция минимализации, соответствующая данной векторной системе. Заметим, что она идентична основной системе (фиг. 124, *a*).

как показано ниже, к изображениям систем из эквивалентных атомов. Прежде чем перейти к более конкретным примерам использования такой функции, остановимся на общем типе функции минимализации.

Обобщение на взвешенные изображения. Чтобы получить функцию минимализации, которая была бы эффективна в отношении изображений, имеющих точки неодинакового веса, необходимо выволнить на патерсоновской карте некоторую модификацию весов. Точное совпадение многоугольника с изображением зависит равным образом от соответствующего совпадения каждой из его вершин, независимо от значения функции Патерсона в той точке, с которой совпадает данная вершина многоугольника. Чтобы обеспечить равное участие каждой точки в операции выделения функции минимализации, необходимо значения патерсоновской функции в различных точках норма-

лизовать к одной и той же величине путем изменения масштаба весов в этих точках. Так, например, если существует многоугольник $a + b + c + d + e$, то значения патерсоновской функции в его вершинах соответственно пропорциональны a , b , c , d и e . Все эти значения можно нормализовать, например, к a путем умножения патерсоновских весов в b на $a/b = K_1$, в c на $a/c = K_2$ и т. д. При этом многоугольник преобразуется в многоугольник, все вершины которого имеют одинаковый вес.



Фиг. 125. Вывод функции минимализации для изображений точек, имеющих различный вес.

a — изображения и веса точек; b — изображения с указанным порозумением множителей, которые приводят веса точек к a ; c — вывод функции минимализации для двух изображений векторной системы.

Наглядная иллюстрация взвешенной функции минимализации и ее действия представлены на фиг. 125. На фиг. 125, a показан многоугольник, являющийся изображением системы фиг. 121. На фиг. 125, b выписаны факторы, на которые необходимо умножать (в соответствующих вершинах изображения) веса векторной системы для того, чтобы все они влияли равным образом на отбор изображений. На фиг. 125, c выделены два взвешенных изображения из фиг. 121, b , причем веса изменены в соответствии с факторами в вершинах изображения фиг. 125, b . Веса всех точек одного изображения приведены к aa , другого — к ba . Когда непрерывно перемещающееся изображе-

ние фиг. 125, б встречается с этими двумя изображениями, то определяются два значения функции минимализации, а именно α и β , что фиксирует две точки с относительными весами α и β . Дополнительно веса этих точек умножены на масштабный коэффициент σ , который является числителем дробей на фиг. 125, б.

Формальное определение функции минимализации. Изложенное выше дает нам достаточные предпосылки для более формального определения функции минимализации. Пусть исходный многоугольник, изображения которого необходимо будет выделить, определяется координатами p его вершин

$$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ u_{p-1} & v_{p-1} & w_{p-1} \end{array} \quad (10.38)$$

Возможные изображения этого многоугольника, при смещении его на трансляцию с компонентами xuz , будут

$$\begin{array}{c} 0 \ 0 \ 0 + xuz \\ u_1 \ v_1 \ w_1 + xuz \\ u_2 \ v_2 \ w_2 + xuz \\ \vdots \\ u_{p-1} \ v_{p-1} \ w_{p-1} + xuz \end{array} \quad (10.39)$$

Патерсоновские величины (т. е. веса векторной системы) в точках этих изображений равны

$$\begin{array}{c} P(0 \ 0 \ 0 + xuz) \\ P(u_1 \ v_1 \ w_1 + xuz) \\ P(u_2 \ v_2 \ w_2 + xuz) \\ \vdots \\ P(u_{p-1} \ v_{p-1} \ w_{p-1} + xuz) \end{array} \quad (10.40)$$

Теперь пусть $M\{P_1, P_2, P_3, \dots, P_p\}$ обозначает минимальную величину P среди p значений этой величины. Если все точки в многоугольнике изображения (10.38) имеют одинаковые веса (т. е. если в многоугольнике изображения во всех его вершинах атомы идентичны), то функция минимализации в точке xuz имеет вид

$$\begin{aligned} M_p(xuz) = M\{ & P(0 \ 0 \ 0 + xuz), \\ & P(u_1 \ v_1 \ w_1 + xuz), \\ & P(u_2 \ v_2 \ w_2 + xuz), \\ & \vdots \\ & P(u_{p-1} \ v_{p-1} \ w_{p-1} + xuz) \}. \end{aligned} \quad (10.41)$$

Но если вершины многоугольника изображения имеют различные

веса, например, с относительными значениями $1, 1/K_1, 1/K_2, \dots, 1/K_{p-1}$, то для (10.41) необходимо написать более общую форму

$$M_p(xyz) = M\{P(0 \ 0 \ 0 \ + \ xyz), \\ K_1 P(\quad u_1 \ v_1 \ w_1 \ + \ xyz), \\ K_2 P(\quad u_2 \ v_2 \ w_2 \ + \ xyz), \\ \vdots \\ K_{p-1} P(u_{p-1} \ v_{p-1} \ w_{p-1} \ + \ xyz)\}.$$
(10.42)

Соотношение между функцией минимализации и электронной плотностью. Функция минимализации имеет простое и удобное приложение к изображениям, основывающимся на центросимметричной векторной точке, т. е. точке, которая представляет вектор между атомами кристалла, связанными центром симметрии. Соотношение между электронной плотностью и M_2 очень просто демонстрируется на фиг. 126. На фиг. 126, а мы имеем простую центросимметричную основную систему взвешенных дискретных точек, на фиг. 126, б — ее функцию Патерсона. Еще раз заметим, что все центросимметричные векторные точки oa , bb и cc имеют единичный вес, тогда как все другие точки являются кратными. Если отрезок от начала до oa взят за исходный (т. е. необходимо разыскать его изображения), то минимальные значения на его концах, когда он совпадает с некоторым изображением, выражаются в весьма простой форме

$${}^a M_2(xyz) = (2a) \zeta(xyz) - \\ - 2\zeta_a \zeta(xyz).$$
(10.43)

Единственным исключением являются изображения, содержащие начало; для них за счет единичного веса точки oa коэффициент 2 в (10.43) не появляется. Но в таких изображениях, содержащих начало, заключены частично сведения, которые использовались при построении данной функции минимализации, и поэтому указанное исключение фактически не ведет к реальной потере в количестве получаемой информации.

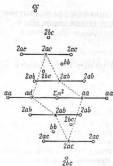
Если векторная система является патерсоновским синтезом реального кристалла, то на нем, как правило, имеют место перекрытия «квадратизированных атомов» (гл. 2). Эти перекрытия делают веса точек на фиг. 126, б увеличенными на некоторые случайные величины, и, следовательно, левая часть в (10.43) будет больше правой. Таким образом, в более общем случае (10.43) нужно переписать в форме неравенства

$${}^a M_2(xyz) \geq 2\zeta_a \zeta(xyz).$$
(10.44)

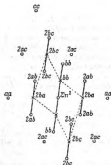
Мы видим, что соотношение между функцией минимализации и электронной плотностью весьма простое. Для центросимметричных кристаллов электронная плотность всегда равна или меньше



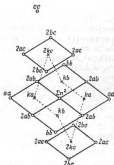
a



б



в



г

Ф и г. 126. Комбинирование двух функций минимизации M_1 для образования функции минимизации M_2 .

Комбинирование изображений двух стрелок, представленных на фиг. 126, б и в, эквивалентно использованию изображений четырехугольника на фиг. 126, г.

По Боргару [2].

значения функции минимализации в той же точке, выраженной в соответствующем масштабе

$$\zeta(xy) \leq \frac{1}{2\varrho_a} {}^aM_2(xy). \quad (10.45)$$

Комбинирование функций минимализации. Функции минимализации, в основу которых положены различные изображения, можно комбинировать и получить новую функцию минимализации более высокого ранга p , которая будет связана с электронной плотностью более сильным неравенством.

В предыдущем разделе рассматривалась функция минимализации, в основу которой было положено изображение aa (фиг. 126, б). Но можно за основу взять изображение bb и соединить его с началом для образования исходного отрезка. На фиг. 126, в выделены изображения этого отрезка, причем минимальные значения на его концах связаны с электронной плотностью следующим образом:

$${}^bM_2(xy) = 2\varrho_b \zeta(xy). \quad (10.46)$$

При перекрывании патерсоновских пиков, о котором говорилось выше, остается справедливым неравенство

$${}^bM_2(xy) \geq 2\varrho_b \zeta(xy). \quad (10.47)$$

Использованные в (10.43)–(10.47) обозначения aM_2 и bM_2 относятся к двухточечным (основанным на изображении отрезка) функциям минимализации, которые построены по векторным точкам aa и bb .

Сведения, которые вытекают из двух неравенств (10.44) и (10.47), полученных из одной и той же векторной системы, можно комбинировать и получить более сильное неравенство:

$$\frac{1}{2\varrho_a} {}^aM_2(xy) \geq \zeta(xy), \quad (10.48)$$

$$\frac{1}{2\varrho_b} {}^bM_2(xy) \geq \zeta(xy), \quad (10.49)$$

$$M \left\{ \frac{1}{2\varrho_a} {}^aM_2(xy); \frac{1}{2\varrho_b} {}^bM_2(xy) \right\} \geq \zeta(xy). \quad (10.50)$$

Причины, делающие неравенство (10.50) более сильным по сравнению с (10.48) или (10.49), сводятся к тому, что левая часть (10.48) может иметь меньшую величину, например, в точке $x_1y_1z_1$, тогда как в $x_2y_2z_2$ меньшую величину может иметь левая часть (10.49). Поскольку (10.50) сочетает минимумы обоих соотношений, постольку ее левая часть имеет меньшую величину как в $x_1y_1z_1$, так и в $x_2y_2z_2$.

Графическое представление (10.48) и (10.49) дано соответственно на фиг. 126, б и в. Комбинация (10.48) и (10.49), т. е. (10.50), представлена на фиг. 126, г. Эти схемы показывают, что для центросим-

метричной основной системы комбинация двух функций минимализации, каждая из которых выделяет изображения некоторого отрезка, эквивалентна функции минимализации, выделяющей изображения четырехугольника.

Обобщая этот результат, можно сказать, что минимум по двум функциям, каждая из которых взята с подходящим весом, есть новая подчиняющаяся данному выше определению функция минимализации более высокого ранга, и неравенство, связывающее ее с электронной плотностью, является более сильным. Таким образом, (10.48)–(10.50) иллюстрируют комбинирование двух функций минимализации

$$M\left\{\frac{1}{2g_a} {}^a M_2(xy\tau); \frac{1}{2g_b} {}^b M_2(xy\tau)\right\} = {}^{ab} M_4(xy\tau), \quad (10.51)$$

а (10.50) показывает, что

$${}^{ab} M_4(xy\tau) \geq \varrho(xy\tau). \quad (10.52)$$

Более общая формулировка комбинационных свойств функций минимализации для центросимметричных основных систем может быть выражена следующим образом:

$$M\{C_p {}^p M_r(xy\tau); C_q {}^q M_q(xy\tau)\} = M_{p+q}(xy\tau); \quad (10.53)$$

здесь C — постоянные, связанные с весами изображений, используемых при образовании исходных функций минимализации. Соотношение (10.53) соответствует сложению p -угольного и q -угольного изображений с образованием, как показано в первых разделах этой главы, $(p+q)$ -угольного изображения.

Соотношение (10.51) весьма полезно в практическом анализе структур. Оно означает, что для получения более близкой аппроксимации к электронной плотности (10.52) можно разложение патерсоновского синтеза с помощью изображения одного отрезка сочетать с его разложением, исходящим из изображения другого отрезка. Если два патерсоновских пика aa и bb , берущиеся за основу при выделении изображений двух отрезков, являются точками векторной системы, которые порождены центросимметричными (см. выше) векторами, соединяющими пары из одинаковых атомов основной системы, то $g_a = g_b$ и соотношение (10.51) вырождается в более простую форму

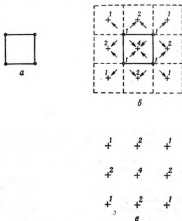
$$M\{{}^a M_2(xy\tau); {}^b M_2(xy\tau)\} = {}^{ab} M_4(xy\tau). \quad (10.54)$$

Этот частный вид соотношения очень полезен при комбинировании функций минимализации, полученных разложением патерсоновского синтеза на основании известных положений атомов, связанных симметрией, и всегда может быть использован, если исследуемый кристалл обладает симметрией, отличной от инверсии. При анализах конкретных структур, разбираемых в гл. 12 и 13, мы будем широко использовать это соотношение.

ФУНКЦИЯ СУММЫ

Рассмотренные функции произведения и минимализации удовлетворительно решают задачу выделения изображений. Еще одной функцией, выделяющей изображение (функцией-проявителем), является *функция суммы* [4], которая, однако, значительно менее эффективна.

Функция суммы образуется суммированием патерсоновских весов в вершинах многоугольника, являющегося изображением, когда



Фиг. 127. Характеристические особенности функции суммы.

он перемещается по патерсоновской ячейке. Некоторые свойства этой функции хорошо выступают на фиг. 127. Многоугольник, являющийся изображением, представлен на фиг. 127, а. Чтобы было удобно сравнивать поведение функции суммы с функцией минимализации (фиг. 124, б), этот многоугольник также взят в форме квадрата. Одно изображение, выделенное из векторной системы, показано на фиг. 127, б, а в прилегающей к этому изображению области представлены значения функции суммы. Совпадение перемещающегося многоугольника с изображением в векторной системе должно в идеальном случае давать в решении одну точку. Функция суммы не обладает таким свойством, и фиг. 127, в иллюстрирует ее значения вблизи выделенной точки, принадлежащей решению. Легко видеть, что,

каждая точка решения окружена поясом из сателлитов; точная конфигурация этого пояса зависит от формы многоугольника, являющегося изображением, причем вес сателлитов характеризуется примерно тем же порядком величины, что и вес искомой точки решения. Так как это имеет место для каждой точки, то очевидно, что при использовании функции суммы для разложения патерсоновской функции решение сильно страдает от маскирующего действия высокого фона, который аналогичен атмосферным помехам в радио. Он затемняет нужную картину и может заглушить ее полностью, если структура достаточно сложна.

Соотношение между функцией суммы и электронной плотностью. Основная система общего вида, состоящая из пяти точек, воспроизведена нами на фиг. 128, а, а ее векторная система — на фиг. 128, б, на которой также выделена система изображений некоторого отрезка. Для образования функции суммы $S_d(xyz)$ требуется сложить патерсоновские значения во всех точках, отстоящих одна от другой на вектор с компонентами xyz . Результат каждого сложения фиксируется в точке, представляющей положение отрезка (например, в его середине). Если эти значения (фиг. 128, а) сравнить со значениями электронной плотности, приведенной на фиг. 128, а, то нетрудно увидеть, что между функцией суммы и электронной плотностью имеет место следующее соотношение:

$$S_d(xyz) = [b + d] \varrho(xyz). \quad (10.55)$$

Так как $[b + d]$ соответствует $\varrho_b + \varrho_d$, то (10.55) можно представить в виде

$$S_d(xyz) = [\varrho_b + \varrho_d] \varrho(xyz). \quad (10.56)$$

В (10.55) и (10.56) в скобки заключены масштабные константы, значения которых зависят от точки bd , определяющей изображение отрезка.

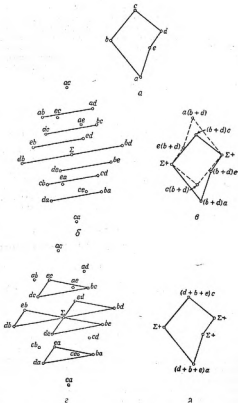
Аналогичным образом можно выбрать иную точку, например cd , которая определит изображение другого отрезка фиг. 128, г. Совместно эти отрезки фиксируют треугольник $b + d + e$. При выделении решения этим треугольником регистрируются пять совпадений его с точками векторной системы (фиг. 128, г), из которых три связаны с началом (и им мешает начальный пик); на фиг. 128, д представлены соответствующие значения функции суммы. Аналитическая запись функции суммы в этом случае будет

$$S_d(xyz) = [b + d + e] \varrho(xyz), \quad (10.57)$$

$$S_d(xyz) = [\varrho_b + \varrho_d + \varrho_e] \varrho(xyz), \quad (10.58)$$

где снова член в скобках является масштабной постоянной, зависящей от изображения треугольника, используемого для образования функции суммы S_d .

Как общее правило, патерсоновские пики не свободны от перекрытий, так что левые части (10.55)–(10.58), представляющие суммы



Фиг. 123. Функция суммы для изображений отрезка и треугольника.

патерсоновских величин, имеют большие значения, чем те, которых следует ожидать, имея дело с идеальными точечными системами. Таким образом, левые части указанных соотношений в практическом анализе всегда оказываются завышенными и связь функции суммы с электронной плотностью фактически выражается неравенством

$$S_p(xy z) \geq \left[\sum_p \varrho_p \right] \varrho(xy z). \quad (10.59)$$

Если основная система центросимметрична, то центросимметричные патерсоновские пики являются единичными, а все остальные — двойными. В качестве изображающих точек всегда, конечно, нужно выбирать единичные пики. Суммирование в таком случае осуществляется по двойным патерсоновским пикам, и неравенство (10.59) принимает частный вид

$$S_p(xy z) \geq \left[2 \sum_p \varrho_p \right] \varrho(xy z). \quad (10.60)$$

Фон функции суммы. Как указано выше, функция суммы имеет высокий фон. Более точно — карта функции суммы содержит, кроме того многоугольника достаточно тяжелого веса, который мы разыскиваем и который является решением, еще $2n^2 - 2$ дополнительных многоугольников несколько меньшего веса, также являющихся решением. Таким образом, на S_2 имеется даже больше изображений, чем на исходной патерсоновской функции. Вес разыскиваемого решения равен $a + b$, тогда как нежелательные изображения имеют веса c, d, e, \dots и т. д. Мы видим, что порядок величины фона тот же, что и решение. В противоположность этому фон на карте функции минимализации почти не существует.

Фурье-представление функции суммы. Чтобы образовать функцию суммы для изображения отрезка, мы складываем значения патерсоновских функций в точках xyz и $x + x, y + y, z + z$:

$$P(xy z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (10.61)$$

$$P(xy z + uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (10.62)$$

$$S_2(xy z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{1 + e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}\} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}. \quad (10.63)$$

Коэффициенты в скобках представляют комплексную величину, которая модулирует обычные патерсоновские коэффициенты $|F_{hkl}|^2$. Соотношение (10.63), справедливое для изображений, основанных на двух точках, легко обобщается на случай изображения с большим числом точек. Для S_{2p} коэффициент в скобках будет равен $\{1 + \sum_p e^{-2\pi i(hu_p + kv_p + lw_p)}\}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buerger M. J. The application of image theory to crystal structure analysis, part of conference entitled: Computing methods and the phase problem in x-ray crystal analysis, published by the X-ray Analysis Laboratory, Department of Physics, The Pennsylvania State College, 1952, p. 43—56.
2. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci. US, **36**, 376 (1950).
Some new functions of interest in x-ray crystallography.
3. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci. US, **36**, 728 (1950).
Limitation of electron density by the Patterson function.
4. Buerger M. J., Acta Cryst., **4**, 531 (1951).
A new approach to crystal-structure analysis.
5. Hellner E., Zs. Krist., **105**, 64 (1956).
Zur Strukturbestimmung mit Hilfe von Superpositionsmethoden.

ФУНКЦИИ НАЛОЖЕНИЯ

В науке нередки случаи, когда к аналогичным результатам приходят независимо и почти одновременно несколько различных авторов. Характерным примером является почти одновременное опубликование Кластром и Геом [1], Гарридо [2], Биверсом и Робертсоном [12] и Маккланом [31, 32] работ, в которых показывалась возможность расшифровки патерсоновских функций приемом, обычно называемым «методом векторного сдвига». Указанные авторы пришли к своим результатам тремя различными путями, которые кратко излагаются ниже.

Методы, используемые ими, вероятно, лучше всего охарактеризовать как *суперпозиционные методы (методы наложения)*; не будучи общими, все они качественно эквивалентны методам выделения изображений. В настоящей главе после краткого описания этих методов наложения мы далее исследуем их в свете теории изображений для суждения об относительной эффективности каждого из них. При этом обсуждении естественным образом возникает новый подход к построению функций, выделяющих изображение (функций-проявителей)—подход, который тесно связан с использованием этих функций при графической расшифровке патерсоновских карт. Такое изложение кажется менее абстрактным и более простым для понимания, чем трактовка в гл. 10, в которой дана теория выделяющих изображений функций, и некоторые читатели для овладения этими функциями могут отдать предпочтение настоящей главе.

МЕТОДЫ НАЛОЖЕНИЯ

Метод сходящихся векторов. Биверс и Робертсон [12] предложили метод интерпретации патерсоновских функций, который они назвали *методом сходящихся векторов*. Сами авторы считали свой метод применимым в случаях, когда кристалл обладает не очень низкой симметрией, т. е. имеет не менее четырех эквивалентных атомов, и, кроме того, когда в состав кристалла входят тяжелые атомы.

Метод сходящихся векторов основан на использовании связанных симметрий пиков, которые соответствуют векторам между тяжелыми атомами. Расположение совокупности g тяжелых атомов, связанных симметрией, определяется приемами, которые описаны в гл. 6. После того как это расположение найдено, соответствующее число

копий патерсоновской функции совмещается своим началом с каждым из q положений тяжелого атома. Те крупные патерсоновские пики, которые в результате q -кратного наложения совпадают на наложенных копиях, принимаются за положения легких атомов в структуре.

Этот метод имеет следующее обоснование. Пусть H и L обозначают соответственно тяжелые и легкие атомы структуры. Как и раньше, разбиваем все патерсоновские пики на три сорта, соответствующие парам атомов HH , HL и LL . Пики LL слабы, и ими можно пренебречь. Максимумы HL расположены на концах векторов, начинающихся в тяжелых атомах. Учитываем, что в каждом из q тяжелых атомов существует изображение полной структуры, и поэтому патерсоновская функция содержит в себе q таких изображений, по одному в каждом тяжелом атоме. Если начала q копий патерсоновской функции совместить с точками, в которых расположены тяжелые атомы, то q -кратные совпадения пиков и будут совпавшими изображениями легких атомов структуры¹.

Этот метод использовался для кристаллов, содержащих в основном атомы двух весов. При этом пики HL рассматривались как точки единичного веса. Другими словами, не было сделано попытки найти связь с электронной плотностью. Выделялись только области, содержащие какое-то «единичное» количество электронов, и эти области связывались с усредненным легким атомом. Если попытаться ввести в этот метод более точные количественные соотношения, то можно определить *плотность сходящихся векторов* как плотность совпадений на q функциях Патерсона.

Метод сходящихся векторов широко использовался Бинерсом и его школой, а также некоторыми другими авторами, занимающимися исследованием кристаллических структур [13—30]. Успешным было его применение при расшифровке целого ряда трехмерных патерсоновских функций органических кристаллов, которые, в частности, характеризовались присутствием не слишком тяжелого катиона.

Метод векторного сдвига. Исходя из матрицы векторов, составляющих векторную систему, Кластр и Гей [1] и Гарридо [2] показали, что для расшифровки такой векторной системы можно использовать две ее копии, наложенные друг на друга. Эти копии, первоначально точно совпадающие, далее сдвигаются относительно друг друга так, чтобы некоторая векторная точка одной карты попала на векторную точку другой карты. В общем случае при этом в наложенных картах оказывается совпадением и ряд других векторных точек. Набор совпавших точек иногда называют *сокращенным векторным набором*².

¹ Еще в 1950 г. Синадзе и Жданов [В. В. Синадзе, Г. С. Жданов, ДАН СССР, 73, III (1950)] подыскали основную особенность расположения пиков HL в структурах с двумя связанными центром симметрии тяжелыми атомами и дали рецепт выделения структуры из соответственной патерсоновской функции. — *Прим. ред.*

² Гарридо [2] называет его «сокращенной функцией Патерсона», однако изложенную простую качественную схему рассуждения можно применять только в отношении векторных систем (наборов) с разрешенными видами, т. е. для векторных наборов из дискретных точек. Если и существуют реальные кристаллы, патерсоновская функция которых так проста, то их, конечно, весьма немного.

Если выполнить такие наложения для различных сдвигов и выделить набор точек, которые совпадают во всех вариантах наложения, то этот общий набор точек и будет искомым решением. Этому методу посвящено значительное число работ [1—11], но, как нам известно, нельзя указать ни одной новой или сколько-нибудь сложной старой структуры, которая была бы решена этим методом.

Метод смешанных проекций. Весьма оригинальный аналитический путь [31—35] привел Макклэклана к расшифровке патерсоновских проекций методом наложения. Он построил функцию суммы и функцию произведения методом, совершенно не связанным с изображениями.

К сожалению, ни та, ни другая функция у него не была увязана с электронной плотностью, и они рассматривались просто как вычислительные приемы для локализации пиков на проекции электронной плотности.

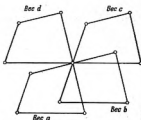
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ИЗОБРАЖЕНИЙ К ВЗАИМНО НАЛОЖЕННЫМ ВЕКТОРНЫМ СИСТЕМАМ [38]

Методы наложения, которые были предложены для расшифровки патерсоновских функций, кратко охарактеризованы выше. Из них в большей степени, чем другие, количественным является метод смешанных проекций, но и он, решая структуру, ограничивается только локализацией положений атомов. Для понимания всех этих методов требуется общая теория, которая не только объяснила бы смысл смещения, выбираемого для эффективного наложения карт, но и дала бы количественные соотношения между электронной плотностью и значениями функций, получающимися на наложенных картах. Такую теорию легко построить, исходя из представлений об изображениях, которые развиты в гл. 8, и мы посвятим этой теории оставшуюся часть настоящей главы.

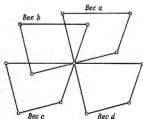
Взвешенные изображения. Элементарный результат теории изображений состоит в том, что векторную систему, построенную для n -точечной основной системы (фиг. 129), можно разложить на n одинаковых по форме n -угольников (фиг. 130), каждый из которых является искомым решением данной векторной системы. В альтернативном решении та же система раскладывается на n инвертированных n -угольников, т. е. связанных с первыми центром симметрии (фиг. 131). Если веса различных точек основной системы не одинаковы, например a, b, c, \dots , то соответственно и n решений будут иметь разные весовые множители — a, b, c, \dots (см. фиг. 130). Все являющиеся решениями многоугольники проходят через начало различными своими вершинами. Для удобства пронумеруем отдельные многоугольники так, как это указано на фиг. 132, а именно 1, 2, 3, ..., n .



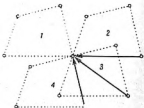
Ф и г. 129. Система из n ($n = 4$) взвешенных точек.
По Бюржеру [38].



Ф и г. 130. Векторная система, соответствующая точкам фиг. 129, расчлененная на взвешенные n -угольники.
По Бюржеру [38].



Ф и г. 131. Векторная система, соответствующая точкам фиг. 129, расчлененная на взвешенные n -угольники, эантисоморфные n -угольникам фиг. 130.
По Бюржеру [38].



Ф и г. 132. Возможные неэквивалентные способы наложения некоторой определенной точки различных многоугольников карты B на одну из точек многоугольника карты A .
По Бюржеру [38].

Наложения векторных карт. Рассмотрим две идентичные векторные карты A и B . Карту B можно наложить на карту A так, чтобы изображение 1_B совместилося с любым из изображений $1_A, 2_A, 3_A, \dots, n_A$, т. е. всего возможны n рациональных наложений. Для наложения 1_B на 1_A не требуется относительного смещения карт A и B , и при этом совпадают все изображения двух карт. В противоположность этому, когда 1_B совмещается с $2_A, 3_A, \dots, n_A$, только единственное (и одновременно, как будет показано, соответствующее ему инвертированное) изображение карты A совпадает только с одним из изображений карты B (см. фиг. 132). Поэтому для каждого многоугольника на карте A имеется $n - 1$ способ эффективного (неидентичного)

наложения на смещенную карту B , т. е. для всех многоугольников имеется $n(n-1)$ способ. Последний результат можно получить иначе. Действительно, на карте B имеется $n(n-1)$ точек, не совпадающих с началом, и когда любая из них совмещается с началом карты A , то вершина одного из многоугольников B попадает в расположенную в начале соответствующую вершину одного из многоугольников A^1 .

Центросимметричность результата наложения двух карт. В начале любой векторной системы имеется центр симметрии. Сочетание центра симметрии с некоторой трансляцией порождает еще один центр симметрии, который отстоит от первого на половину длины трансляции. Отсюда следует, что если карты A и B произвольным образом смещены относительно друг друга, то, взятые совместно, они обладают центром симметрии, располагающимся на середине отрезка, которым определяется смещение карт. Если смещение рациональное, т. е. приводит к наложению пары многоугольников изображений, то возникший производный центр симметрии обуславливает одновременное наложение и инвертированных многоугольников (фиг. 133).

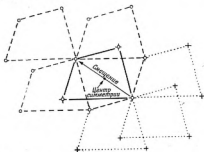
При центросимметричной основной системе (фиг. 134) многоугольник, являющийся полным решением, также обладает центром симметрии (фиг. 135), и в этом случае исходный многоугольник и его инвертированное изображение совпадают. Последнее означает, что для центросимметричных основных систем можно надлежащим образом выбравшим однократным рациональным смещением пары карт избавиться от дополнительного совпадения инвертированных многоугольников. В этом случае совпадение точки двух векторных систем составляют основную систему, т. е. получается полное решение векторной системы в результате одного подходящего смещения.

Следует заметить, что, хотя возможно $n(n-1)$ смещений, ведущих к рациональным наложениям, среди них только n однократных, т. е. таких, которые сразу дают единственное решение. Это объясняется тем, что центросимметричность приводит к «вырождению» векторной системы, которое заключается в удвоении (совпадении по две) всех векторных точек, соответствующих атомам, не связанным центром симметрии (несимметричных точек) (см. фиг. 135). Таких точек, т. е. точек типа aa, ab, \dots , в системе $n^2 - 2n = n(n-2)^2$, остальные $2n$ точек состоят из n тривиальных перекрывающихся в начале типа aa, bb, \dots , и n симметричных (отвечающих атомам, связанным центром симметрии) точек типа aa, bb, \dots . Если смещение карты B таково, что в начало A попадает несимметричная точка, то в действительности это является совмещением с началом A двух совпавших точек, а последнее ведет к наложению двух различных изображений B на два соответствующих изображения A . Иными словами, такое сме-

¹ На здесь, и в других местах автор не делает сущностной оговорки, что при всех разбразных наложениях патерсоновских карт они смещаются, оставаясь в параллельном себе положении. — *Прим. ред.*

² Они попарно перекрываются. — *Прим. ред.*

шение приводит к двум решениям, сдвинутым относительно друг друга. Если нам удалось установить, что такое двойное решение получено, то одну компоненту этого решения можно исключить, воспользовавшись третьей картой C , которой задано новое рациональное смещение.



Фиг. 133. Расположение производного центра симметрии, который появляется в результате наложения двух карт.

По Бюргеру [38].



Фиг. 134. Центросимметричная система точек.

По Бюргеру [38].



Фиг. 135. Векторная система, соответствующая точкам фиг. 134.

По Бюргеру [38].

Исключение центросимметричного решения. Если основная система нецентросимметрична, то одновременно выявляются два связанных центром симметрии решения, одно из которых можно исключить также с помощью третьей копии C той же векторной системы. Как указывалось выше, существуют $n(n-1)$ вариантов взаимного смещения карт A и B , при котором одна из пар связанных центром

симметрии многоугольников карты A накладывается на соответствующую пару многоугольников карты B . Для аналогичного наложения изображений того же самого многоугольника на картах A и C при условии, что взаимное смещение карт A и B не будет повторено, остается $n(n-2)$ варианта. Если же на A уже выбран определенный многоугольник и на него накладывается один из многоугольников B , то существует только $n-1$ способов такого наложения. Для следующей карты C остается $n-2$ варианта наложения ее на исходный многоугольник карты A , причем все эти варианты отличны от способа наложения B (см. фиг. 132).

Так как смещения карт B и C разные, то и положения производных центров симметрии для пар AB и AC не совпадают, и поэтому инвертированный многоугольник, выделяемый при наложении пары карт AB , не совмещается с соответствующим инвертированным многоугольником, который локализуется наложением карт A и C . Таким образом, если при наложении A , B и C для образования тройной суперпозиции используется два различных смещения, то в результирующей карте этого тройного наложения совпадает только одна тройка многоугольников, а соответствующие им инвертированные многоугольники не совпадут, ибо центр симметрии отсутствует. Выше приведенное рассуждение показывает, что при расшифровке векторной системы влияние энантиоморфного изображения на решение будет полностью исключено, если для наложения использованы два *подходящих* смещения.

Однако наложение трех векторных карт не является пределом. Если в основной системе n точек, то в векторной системе — соответственно имеется n изображений решения. Поэтому с помощью n различных карт можно наложить друг на друга все n изображений. И для p -й карты наложение на выбранное изображение карты A будет осуществляться $n-p$ способами, из которых ни один не повторяет смещений предыдущих карт.

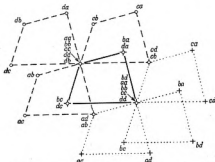
ФУНКЦИИ, ВЫДЕЛЯЮЩИЕ РЕШЕНИЕ [39]

В исходной теории локализации изображений для расшифровки патерсоновского синтеза используются *выделяющие изображение функции*, которые разыскивают и фиксируют изображение, содержащееся в патерсоновском синтезе, причем каждая из таких функций связана определенным образом с электронной плотностью кристалла. В теории наложения векторных систем вводятся свои функции, аналогичные функциям, выделяющим изображение. Их можно назвать *функциями, выделяющими решение*.

Каждое отдельное изображение, содержащееся в патерсоновском синтезе, можно рассматривать как электронную плотность кристалла, нормированную весовым множителем (см. фиг. 130), который определяется весом ответственного за это изображение атома (см. фиг. 129). Отсюда следует, что различные функции наложения изображений

должны быть тесно связаны с электронной плотностью. В порядке возрастающего сходства этих функций с функцией электронной плотности мы будем иметь эквиваленты следующих функций, выделяющих изображения: функции суммы, функции произведения и функции минимализации.

Функция суммы. Если для каждой пары точек, оказавшихся одна над другой в результате смещения патерсоновских карт, выполнить



Фиг. 136. Получение функции суммы из наложенных векторных систем.

По Бергеру [34].

простое сложение двух числовых значений, то результирующая карта даст нам *функцию суммы* смещенных патерсоновских величин, которая увеличивает контраст выделенных совмещенных многоугольников по отношению к тем многоугольникам, которые не перекрылись и остались единичными (фиг. 136). Выигрыш в контрастности при этом не очень велик и количественно он оценивается фактором, грубо равным числу наложенных карт. Если веса атомов кристалла обозначить a, b, c, d, \dots , то веса этих атомов в изображениях будут иметь следующие значения:

aa	ab	ac	ad	.	.
ba	bb	bc	bd	.	.
ca	cb	cc	cd	.	.
da	db	dc	dd	.	.
.
.

(11.1)

Если p возможных карт сместить так, чтобы наложились все эти изображения, и затем провести сложение совмещенных значений патерсоновской функции в каждой из ее точек, то атомы перекрывающихся изображений будут представлены следующими величинами:

$$\begin{aligned} (a + b + c + d + \dots) a \\ (a + b + c + d + \dots) b \\ (a + b + c + d + \dots) c, \\ (a + b + c + d + \dots) d \\ \vdots \end{aligned} \quad (11.2)$$

а веса атомов из несовмещенных многоугольников останутся равными

$$\begin{aligned} aa \\ ab \\ ac \\ ad \\ \vdots \end{aligned} \quad (11.3)$$

и т. д.

Последнее означает, что наряду с решением (11.2) из-за многочисленных подобных (11.3) изображений на результирующей карте мы будем иметь сильный фон. Так как (11.2) есть просто a, b, c, d, \dots , умноженные на фактор $(a + b + c + d + \dots)$, то функция суммы представляет электронную плотность в укрупненном масштабе плюс сильный фон, отвечающий (11.3). Пусть $S_p(xyz)$ означает сумму p смещенных патерсоновских карт. Тогда связь функции суммы с функцией электронной плотности выразится в виде

$$S_p(xyz) \approx K_1 \varrho(xyz), \quad (11.4)$$

где K_1 — масштабный множитель, зависящий от весов a, b, c, \dots . Неравенство учитывает не только вклад фона от несовмещенных многоугольников, но и возможность того, что в исходной патерсоновской карте еще до операции наложения были, отвечающие некоторым парам атомов, могли быть кратными, т. е. соответствовать нескольким неразрешенным максимумам. Сила неравенства (11.4), очевидно, возрастает с ростом числа наложенных карт.

Функция суммы использовалась для решения патерсоновских синтезов Маклэкланом [31—35], но до некоторой степени в порядке интуиции: функция суммы не сопоставлялась с электронной плотностью, как это сделано в (11.4).

Функция произведения. Если вместо суммирования накладывающихся значений на p смещенных патерсоновских картах (см. фиг. 136) произвести их перемножение, то в результате мы получим функцию произведения соответствующих патерсоновских величин. В точках

совмещенных изображений эта функция имеет следующие значения:

$$\begin{aligned}
 (a \times b \times c \times d \dots) a^p \\
 (a \times b \times c \times d \dots) b^p \\
 (a \times b \times c \times d \dots) c^p \\
 (a \times b \times c \times d \dots) d^p \\
 \vdots \\
 \vdots
 \end{aligned} \quad (11.5)$$

Так как это просто $a^p, b^p, c^p, d^p, \dots$, умноженные на масштабный фактор $(a \times b \times c \times d \dots)$, то очевидно, что функция произведения равна в данном масштабе функции электронной плотности, возведенной в степень p и сопровождаемой некоторым фоном. Этот фон меньше, чем фон функции суммы, так как отсутствие даже одного изображения даст функцию произведения, равную в идеальном случае нулю. В действительности фон имеется всегда, и весьма значительный, так как совмещение любых ненулевых патерсоновских величин с различных карт и перемножение их даст ненулевой результат, который определяется главным образом обычно большим фоном функции Патерсона. Если $\Pi_p(xy\epsilon)$ — произведение p наложенных в точке $xy\epsilon$ патерсоновских функций, то, очевидно, соотношение между функцией произведения и электронной плотностью будет

$$\sqrt[p]{\Pi_p(xy\epsilon)} \approx K_2 \rho(xy\epsilon). \quad (11.6)$$

Неравенство (11.6) учитывает не только ненулевую величину функции, которая определяется наложением ненулевого фона на изображения, но и то увеличение Π , которое возникает, когда один или более наложенных патерсоновских ляков представляют собой совокупности неразрешенных максимумов. Функция произведения была использована Макдэкланом [31—35] для получения из патерсоновских снимтов качественной картины кристаллической структуры.

Функции минимализации. Функция минимализации строится наложением p изображений, причем, если в данной точке хотя бы на одной из p совмещенных карт отсутствует соответствующее изображение, считается, что в этой точке изображения нет. Чтобы разобраться в этом, рассмотрим сначала упрощенный вариант функции минимализации, а именно, *неприведенную функцию минимализации*, которую можно обозначить ${}^U M_p(xy\epsilon)$.

Для построения неприведенной функции минимализации анализируются все p величины наложенных патерсоновских функций в каждой точке $xy\epsilon$ и в результирующую карту записывается минимальная из сравниваемых p величин. Так, например, при локализации наложенных изображений по столбцам (11.1) итоговой записью будет всего лишь

$$ca \quad cb \quad cc \quad cd \quad \dots, \quad (11.7)$$

если предположить, что ϵ — наименьший из весов a, b, c, d, \dots . Так как (11.7) является системой величин, которые ничем не отличаются от значений электронной плотности искомого решения, кроме умножения на ϵ , то очевидно, что неприведенная функция минимализации идеально пропорциональна электронной плотности. Если принять во внимание те возможности случайных наложений в патерсоновских функциях, о которых речь шла выше, то для соотношения между неприведенной функцией минимализации и электронной плотностью снова приходится написать неравенство

$$^U M_p(xyz) \geq K_2 \rho(xyz). \quad (11.8)$$

Функция минимализации выделяет многоугольники решения лучше, чем функция суммы или произведения, ибо фон на ней всегда равен минимальному из p значений наложенных патерсоновских функций. Так, если даже из p изображений случайно совпадут $p - 1$, то и в этом случае значение функции будет просто равно патерсоновскому фону. Таким образом, функция выделяет решение, которое сопровождается не более, чем патерсоновским фоном.

Недостаток функции минимализации неприведенного типа определяется тем, что она снабжает выделяемое изображение наименьшим весом из p накладываемых изображений. Этого может оказаться слишком мало для локализации изображения на общем патерсоновском фоне. Более совершенную функцию минимализации можно образовать, если предварительно изменить нормировку накладываемых патерсоновских функций так, чтобы многоугольники совпадающих изображений имели один и тот же вес. Мы можем нормировать каждую из $p - 1$ патерсоновских карт таким образом, чтобы все совмещаемые изображения получили самый большой из весов, характеризующий p -ю карту. В этом случае функция минимализации сохранит изображение максимального веса, и в то же время фон из-за эффекта p -й (неумноженной) карты останется минимальным. Это и есть функция минимализации в том виде, в каком она была определена первоначально, и, чтобы не путать с неприведенной функцией минимализации $^U M_p(xyz)$, мы будем употреблять для первой обозначение с иным верхним индексом: $^S M_p(xyz)$. Приведенная функция минимализации имеет очевидные преимущества: изображения с различными весами тем не менее в одинаковой степени контролируют нахождение наложенного изображения, и, как указывалось выше, выделяется изображение решения, которое имеет максимальную контрастность в отношении фона.

Применение функций, выделяющих решение, к расшифровке разностных патерсоновских карт. В гл. 5 было показано, что при наличии двух изоморфных кристаллов можно построить разностную патерсоновскую карту, которая обладает существенной особенностью: ее пики располагаются только на концах векторов, выходящих из точек расположения замещающихся атомов. Если в элементарной ячейке кристалла содержится n атомов и из них r изоморфно замещающихся,

то обычная патерсоновская карта содержит n^2 пиков, тогда как на разностной патерсоновской карте сохраняется только gn пиков. На языке изображений это означает, что обычная патерсоновская карта содержит в себе n изображений решения (плюс инвертированные решения, если кристалл лишен центра симметрии), тогда как в разностной карте имеется только g изображений решения (плюс g инвертированных решений, если замещающиеся атомы сами не занимают центров симметрии).

При расшифровке разностных патерсоновских функций могут встретиться два случая: 1) расположение g замещаемых атомов известно (например, в результате наличия частных положений, или если атомы выступают непосредственно на самом патерсоновском синтезе), тогда известны и относительные смещения, которые необходимы для совмещения g изображений; 2) расположение замещаемых атомов неизвестно, но и в этом случае взаимное расположение изображений и их мотив легче определить по разностной функции Патерсона, так как здесь только g изображений. И в том и в другом случае надлежащее смещение копий разностных патерсоновских карт с последующим применением функции, выделяющей решение (лучше всего функции минимализации), обеспечивает нахождение кристаллической структуры.

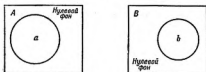
Для выполнения такого наложения g изображений разностных патерсоновских функций Роджерс [42] предложил фурье-схему. Его метод, по-видимому, приводит к результату, который близок к функции суммы, и поэтому страдает от чрезмерно большого фона этой функции. Кроме того, применение метода Роджерса значительно сложнее, чем применение метода, описанного выше.

ФУНКЦИЯ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ [40, 41]

Недостатки функции суммы. Рассмотрим два патерсоновских синтеза A и B (см. фиг. 137), на которых имеются участки постоянной плотности, равной соответственно a и b ; эти участки окружены нулевым фоном. Пусть патерсоновские функции A и B накладываются одна на другую так, что эти их ненулевые области частично перекрываются (см. фиг. 138). Для определенности полагаем, что $a > b$.

После соответствующего смещения построим функцию суммы этой пары карт. Значения функции суммы в различных областях наложенных карт показаны на фиг. 139. Вне области перекрытия ненулевые значения остаются равными a и b , тогда как в перекрывающихся участках величина функции суммы становится $a + b$. В предыдущем разделе было показано, что желательная функция выделения должна разыскивать общую часть, т. е. пересечение соответствующих областей карт A и B , и в этом отношении функция суммы является неудачной, поскольку она выделяет не только требуемую, но и ложные области. Если функцию суммы исправить в неперекрывающихся частях, т. е. там, где ее уровень равен a и b (см. фиг. 139), то исправленная

функция будет функцией пересечения. Нетрудно видеть, что такое исправление можно осуществить вычитанием из карты $A + B$ абсолютной величины тех разностей, которые получаются на карте $A - B$ (фиг. 140).



Фиг. 137. Два патерсоновских синтета A и B , на нулевом фоне которых выступают круговые области со значениями плотности, равными соответственно a и b .
По Бюргеру [40].



Фиг. 138. Результат наложения карт A и B фиг. 137.
По Бюргеру [40].

$A + B$



Фиг. 139. Функция суммы, полученная из фиг. 138.
По Бюргеру [40].

$|A - B|$



Фиг. 140. Функция разности, полученная из фиг. 138.
По Бюргеру [40].

Функция пересечения. Пусть $S_{AB}(xyz)$ обозначает сумму накладывающихся величин на смещенных патерсоновских картах A и B , а $|D_{AB}(xyz)|$ — абсолютную величину их разности. Тогда значения этих двух функций и их разности в трех различных областях фиг. 138 будут:

Функция	Значения функции		
	в левой неперекрывающейся области	в общей области	в правой неперекрывающейся области
$S_{AB}(xyz)$ (фиг. 139)	a	$a + b$	b
$ D_{AB}(xyz) $ (фиг. 140)	a	$a - b$	b
$S_{AB}(xyz) - D_{AB}(xyz) $ (фиг. 141)	0	$2b$	0

Таким образом, общую область мы находим, комбинируя функции суммы и разности:

$$I_{AB}(xyz) = S_{AB}(xyz) - |D_{AB}(xyz)|, \quad (11.9)$$

$$I_{AB}(xyz) = A + B - |A - B|. \quad (11.10)$$

Здесь A и B — значения патерсоновской функции в точках наложения двух патерсоновских карт, смещенных относительно друг друга подходящим образом.

Связь с функцией минимализации. Из фиг. 138—141 следует, что значения функции пересечения точно равны удвоенным значениям функции минимализации 2-го ранга. Таким образом, функция пересечения дает нам аналитическую запись функции минимализации, т. е.

$$M_2(xyz) = \frac{1}{2} I(xyz), \quad (11.11)$$

$$M_2(xyz) = \frac{1}{2} (A + B - |A - B|). \quad (11.12)$$

Если все рассуждения, иллюстрированные на фиг. 137—140, повторить для функции, представленной на фиг. 141, и некоторой новой



Фиг. 141. Функция пересечения, полученная комбинированием фиг. 139 и 140.

По Бюргеру 1402.

карты C , содержащей ненулевую область уровня c (большого или меньшего уровня b), то станет очевидной справедливость соотношения (11.11) для функций минимализации любого ранга.

Из первоначального способа вывода функции минимализации не было очевидно, что эта функция разыскивает общую область. Однако анализ функции минимализации, который исходит из наложения векторных систем, однозначно приводит к такому заключению.

ОЦЕНКА ПРЕДЛОЖЕННЫХ МЕТОДОВ НАЛОЖЕНИЯ

Развитые в настоящей главе теоретические предпосылки позволяют дать оценку различных методов наложения патерсоновских карт, которые предложены для определения кристаллических структур. В частности, можно исследовать, насколько эффективно эти методы используют числовые значения патерсоновской функции.

Очевидно с самого начала, что методы, в которых патерсоновская функция представляется как система из $n^2 - n + 1$ дискретных пиков, просто нереалистичны. Только для самых простых кристаллических структур патерсоновские карты представляют набор из дискретных максимумов. Патерсоновские функции кристаллов, структуры которых нужны физике, химике и минералогии, не являются совокупностью дискретных пиков, и было бы заблуждением серьезно рассчитывать на локализацию в таких случаях атомов методом векторного сдвига. Этот метод не дал ни одной интересной новой структурной расшифровки.

Были сделаны попытки обойти трудности с разрешением максимумов путем использования обостренного патерсоновского синтеза (см. гл. 4) вместо обычного. На таком синтезе несколько уменьшены области, занимаемые отдельными патерсоновскими пиками, но, как показывает оценка характеристик патерсоновской функции, следует оставить надежду на действительное преобразование функции Патерсона в карту с дискретными максимумами. Пики на обычной патерсоновской функции занимают области, примерно в четыре раза большие областей пиков электронной плотности (см. гл. 2). Если в ячейке кристалла хорошо разрешаются только n пиков, то соответствующая функция Патерсона содержит n^2 пиков и они не могут быть разрешены в том же самом объеме. Обострение патерсоновской функции только немного улучшает это положение.

Если бы существовал способ для преобразования патерсоновской функции в векторную карту из дискретных точек, то метод векторного сдвига давал бы решение вопроса. Но в таком случае легко можно было бы использовать и более сильные методы, предложенные в гл. 8. Эти методы исключают ошибку, так как решение получается в результате учета всей совокупности n^2 точек, составляющих векторную систему.

Метод сходящихся векторов наталкивается на те же общие трудности. Тем не менее этим методом решен целый ряд кристаллических структур. Успех объясняется рядом благоприятных обстоятельств. Во-первых, этот метод был разработан [12] для трехмерной патерсоновской функции, где проблема разрешения пиков не стоит так остро, как в двумерных проекциях. Во-вторых, метод сходящихся векторов предназначался для структур, в которых имеется единственный набор связанных симметрией тяжелых атомов. Практическое применение метода в большинстве случаев было ограничено этими условиями.

Если в ячейке содержится n атомов и p из них — это связанные симметрией тяжелые атомы, то на функции Патерсона будет только pr мощных пиков изображений. Это уменьшившееся число пиков разрешается лучше, чем n^2 пиков обычной патерсоновской функции. Но метод сходящихся векторов оказался лишь грубым использованием самой слабой из функций, выделяющих изображение, — функции суммы. «Грубое использование» означает следующее: обычный способ применения на практике метода сходящихся векторов состоит в том, что поочередно в начало смещают p пиков, отвечающих

тяжелым атомам, и каждый раз отмечают на специальном листе положения сильных максимумов. Координаты положений, которые имеют самое большое число отметок, принимаются за действительные координаты легких атомов. При этом численные значения патерсоновской функции изводятся до простых отметок. Эквивалентной обработкой материала, которая использовала бы численные значения патерсоновской функции, является сложение всех патерсоновских величин наложенных карт, т. е. образование функции суммы. Но даже такое использование численных значений патерсоновской функции в количественном отношении остается весьма слабым, и рассчитывать на успешное определение кристаллической структуры можно только при наличии тяжелых атомов, которые дают изображения структуры большого веса.

Применяя метод смешанных проекций к гипотетическим структурам и к расшифрованным ранее другими методами реальным структурам, Маклэклан [35] использовал как функции суммы, так и произведения. Он показал, что функция суммы является относительно мало эффективной и, как следует ожидать из ее свойств, выделяет в дополнение к искомой структуре нежелательные ложные пики — «привидения». Использование функции произведения даже в случае простой гипотетической структуры также порождает «привидения», предсказываемые для этой функции теорией. Маклэклан вообще не связывает величины на картах своих смешанных проекций со значениями электронной плотности, если не считать сделанного им замечания, что на его смешанных проекциях следует ожидать пики, соответствующие максимумам электронной плотности, плюс «привидения».

Недостатки функции суммы были установлены еще до 1951 г. (см. гл. 10), и трудно понять, почему ее продолжают использовать. Еще труднее понять достаточно частое и сейчас использование метода сходящихся векторов, который сводится к сильно ухудшенному варианту функции суммы.

В этой главе показано, что именно устранение недостатков функции суммы приводит нас к функции минимализации. Последняя эффективнее функции произведения, проще в построении и остается пока лучшей из предложенных функций, выделяющих изображение (или функций наложения); поэтому ее нужно рекомендовать при всякой попытке расшифровать патерсоновскую функцию. При использовании функции минимализации не имеет смысла обострить патерсоновский синтез, этот прием является лишь реликтом тех времен, когда для интерпретации патерсоновской функции пытались превратить ее в векторную систему дискретных точек.

ЛИТЕРАТУРА

Метод векторного сдвига

1. Clastre J., Gay R., *Compt. Rend.*, **250**, 1876 (1950).

La détermination des structures cristallines à partir du diagramme de Patterson.

2. Garrido J., *Compt. Rend.*, **230**, 1873 (1950).
Sur la détermination des structures cristallines au moyen de la transformée de Patterson.
3. Mauguin Ch., *Compt. Rend.*, **230**, 1879 (1950).
Remarque sur les notes de M. J. Garrido et de MM. Clastre et Gay.
4. Garrido J., *Compt. Rend.*, **231**, 297 (1950).
Les coïncidences fortuites dans la méthode des différences vectorielles.
5. Clastre J., Gay R., *Bull. soc. franç. minéral. et crist.*, **73**, 202 (1950).
La détermination des structures cristallines à partir du diagramme de Patterson.
6. Clastre J., Gay R., *Journ. phys. radium*, **11**, 75 (1950).
Détermination des structures cristallines à partir du diagramme de Patterson.
7. Bertaut F., *Compt. Rend.*, **231**, 1320 (1950).
Relations entre la structure et la fonction de Patterson symétrisée.
8. Garrido J., *Rev. fac. ciênc. Univ. Coimbra*, **19**, 1 (1950).
Sobre el método de las diferencias vectoriales para la interpretación de la transformada de Patterson.
9. Pilot Ch., Clastre J., Gay R., (à paraître).
Sur les méthodes directes de détermination des structures.
10. Clastre J., Garrido J., Gay R., *Journ. phys. radium*, (à paraître).
La détermination directe des structures cristallines.
11. Amorós J. L., *Anales real soc. españ. fis. y quim. (Madrid)*, **47**, 139 (1951).
Nota sobre el método de las diferencias vectoriales.

Memad exodermatus acromiatus

12. Beavers C. A., Robertson J. H., *Acta Cryst.*, **3**, 164 (1950).
Interpretation of the Patterson synthesis.
13. Robertson J. H., *Acta Cryst.*, **4**, 63 (1951).
Interpretation of the Patterson synthesis. Rubidium benzyl penicillin.
14. Robertson J. H., Beavers C. A., *Acta Cryst.*, **4**, 270 (1951).
The crystal structure of strychnine hydrogen bromide.
15. Taylor P. G., Beavers C. A., *Acta Cryst.*, **5**, 341 (1952).
The crystal structure of sodium thiosulphate pentahydrate.
16. Donohue J., Trueblood K. N., *Acta Cryst.*, **5**, 414 (1952).
The crystal structure of hydroxy-L-proline. I. Interpretation of the three-dimensional Patterson function.
17. Beavers C. A., McDonald T. R. R., Robertson J. H., Stern F., *Acta Cryst.*, **5**, 689 (1952).
The crystal structure of sucrose.
18. Donohue J., *Nature*, **171**, 258 (1953).
Crystal structure of histidine hydrochloride monohydrate.
19. Shoemaker D. P., Baricau R. E., Donohue J., Chia-Si Lu, *Acta Cryst.*, **6**, 241 (1953).
The crystal structure of DL-serine.
20. Donohue J., Bryden J. H., *Acta Cryst.*, **3**, 314 (1955).
The interpretation of Patterson functions: An application of the superposition method.
21. Edstrand M., Inge M., Ingri N., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 122 (1955).
The crystal structure of $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_6$.
22. Edstrand M., Blomqvist G., *Kgl. Svenska Vetenskapsakad.*, **8**, 245 (1955).
The crystal structure of $\text{NH}_4\text{ClAs}_2\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.
23. Edstrand M., *Kgl. Svenska Vetenskapsakad.*, **8**, 279 (1955).
On the structures of antimony (III) oxide halogenides. IV. The crystal structure of $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{I}_3$ and isomorphous bromide and chloride.
24. MacLennan G., Beavers C. A., *Acta Cryst.*, **3**, 579 (1955).
The crystal structure of dicalcium phosphate $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
25. Burki H., Nowacki W., *Zs. Krist.*, **100**, 206 (1956).
Die Kristallstruktur von linksdrehendem (—) 7-Bromcholesteryl bromid, -chlorid und -methylether (α-type Reihe).

26. Alexander L. E., Pitman D. T., *Acta Cryst.*, **9**, 501 (1956).
The crystal structure of diaduric acid monohydrate.
27. Donohue J., Lavine L. R., Rollett J. S., *Acta Cryst.*, **9**, 655 (1956).
The crystal structure of histidine hydrochloride monohydrate.
28. McGeachin H. McD., Beevers C. A., *Acta Cryst.*, **10**, 227 (1957).
The crystal structure of α -rhamnose monohydrate.
29. Przybylska M., Marion L., *Canad. Journ. Chem.*, **35**, 1075 (1957).
The crystal and molecular structure of ammelidine bromohydrate.
30. Lipscomb W. N., *Journ. Chem. Phys.*, **26**, 713 (1957).
Vector convergence in non-centrosymmetrical F -series.

Méthode casuistique spécifique

31. McLachlan D., Jr., Paper presented at the Pennsylvania State College meeting of the Am. Cryst. Assoc. April 10, 1950.
The determination of crystal structures from x-ray data without a knowledge of the Fourier coefficients.
32. McLachlan D., Jr., *Bull. No. 50 Utah Eng. Exp. Sta.*, **41**, No. 6, 40, 1950.
The development of some extensions of Patterson's principles and their application to the solution of crystal structures.
33. McLachlan D., Jr., *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, **37**, 115 (1951).
The determination of crystal structures from x-ray data without a knowledge of the phases of the Fourier coefficients.
34. McLachlan D., Jr., Harker D., *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, **37**, 846 (1951).
Finding the signs of the F 's from the shifted Patterson products.
35. Thomas I. D., McLachlan D., Jr., *Acta Cryst.*, **5**, 301 (1952).
Some critical tests of the use of mixed projections in crystal-structure determination.
36. Phillips W. R., McLachlan D., Jr., *Rev. Sci. Inst.*, **25**, 123 (1954).
A versatile projection for assisting in crystal structure determinations.
37. Clastre J., Gay R., Housty J., Romain P., *Bull. soc. franç. minéral. et crist.*, **79**, 301 (1956).
Sur quelques fonctions intéressantes à considérer au cours de la détermination d'une structure cristalline.

Teapuz

38. Buerger M. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, **39**, 609 (1953).
Image theory of superposed vector sets.
39. Buerger M. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, **39**, 674 (1953).
Solution functions for solving superposed Patterson syntheses.
40. Buerger M. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, **39**, 678 (1953).
An intersection function and its relation to the minimum function of x-ray crystallography.
41. Taylor W. J., *Journ. Appl. Phys.*, **24**, 662 (1953).
Fourier representation of Buerger's image-seeking minimum function.
42. Rogers D., *Research*, **4**, 295 (1951).
New methods of direct structure determination using modified Patterson maps.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫДЕЛЯЮЩИХ ИЗОБРАЖЕНИЕ ФУНКЦИЙ В АНАЛИЗЕ ПАТЕРСОНОВСКИХ ПРОЕКЦИЙ

Две предыдущие главы были посвящены теории расшифровки патерсоновских синтезов с помощью функций-проявителей, т. е. функций, выделяющих изображение. В этой и следующей главах излагаются практические приложения теории. В настоящей главе рассматриваются общие приемы применения теории, причем особое внимание уделяется решению двумерных патерсоновских функций (т. е. патерсоновских проекций). Далее мы приводим конкретные примеры расшифровки патерсоновских проекций кристаллов различных типов, чтобы читатель смог среди них найти непосредственные указания, как ему приступить к решению собственных задач.

РАЗЛИЧНЫЕ МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ФУНКЦИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Предложен целый ряд методов, которые ведут к получению карты функции, выделяющей изображение. Систематизированное краткое изложение их дано ниже. Метод, описанный на стр. 314, рекомендуется исследователям как наиболее простой и ведущий к цели кратчайшим путем. Это графический метод получения в изолиниях функций минимализации из патерсоновской функции, представленной аналогичным образом.

Методы Фурье. В ранних работах по выделяющим изображение функциям произведения [1—4] и при трактовке соответствующих смешанных проекций [2] с помощью суммы и произведений было отмечено, что искомые функции можно вычислять и прямо из исходных величин $|F_{\text{эм}}|^2$ методами фурье-синтеза. Теория этих синтезов была нами изложена в гл. 10. Позднее Тейлор [7] и другие [9] указали, что и функцию минимализации можно построить аналогичным методом.

Хотя такие непосредственные синтезы и осуществимы, однако сама функция Патерсона остается необходимой, так как только из нее можно извлечь требующиеся для выбора изображения сведения. Поскольку этого этапа нельзя избежать, то функция Патерсона должна быть у исследователя при всех обстоятельствах: поэтому значения

любой выделяющей изображение функции проще получать из уже вычисленных значений патерсоновской функции. По этой причине на практике метод Фурье для вычисления функций, выделяющих изображение, вряд ли когда-либо будет иметь более чем теоретический интерес.

Цифровые методы. При вычислении патерсоновской функции кристалла обычно получают совокупность значений функции в дискретной сетке из точек, распределенных в плоскости переменных. Предположим, что для вычисления функции Патерсона $P(uv)$ периоды по осям a и b разбиты на стандартные интервалы, равные $\frac{1}{60}$ периода. Тогда координаты точек, в которых просчитывается функция, будут

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|}
 \hline
 0 & 0 & \frac{1}{60} & 0 & \frac{2}{60} & 0 & \dots \\
 \hline
 0 & \frac{1}{60} & \frac{1}{60} & \frac{1}{60} & \frac{2}{60} & \frac{1}{60} & \dots \\
 \hline
 0 & \frac{2}{60} & \frac{1}{60} & \frac{2}{60} & \frac{2}{60} & \frac{2}{60} & \dots \\
 \hline
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\
 \hline
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\
 \hline
 \end{array} \quad (12.1)$$

Чтобы образовать некоторую выделяющую изображение функцию, например ранее изображенную на фиг. 120, б функцию произведения, прежде всего следует выбрать изображение отрезка (теория такого выбора рассматривается ниже). Концы изображения отрезка, выходящего из начала, имеют координаты 00 и uv . Это означает, что нам придется комбинировать (образуя их суммы, произведения или определяя минимумы) числовые значения патерсоновской функции, находящиеся в следующих парах точек исходного синтеза:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|c|c|c|}
 \hline
 0\ 0 & u & v & \frac{1}{60}\ 0 & \frac{1}{60} + u, & v & \frac{2}{60}\ 0 & \frac{2}{60} + u, & v & \dots \\
 \hline
 0\ \frac{1}{60} & u, \frac{1}{60} + v & \frac{1}{60}\ \frac{1}{60} & \frac{1}{60} + u, \frac{1}{60} + v & \frac{2}{60}\ \frac{1}{60} & \frac{2}{60} + u, \frac{1}{60} + v & \dots & \dots & \dots \\
 \hline
 0\ \frac{2}{60} & u, \frac{2}{60} + v & \frac{1}{60}\ \frac{2}{60} & \frac{1}{60} + u, \frac{2}{60} + v & \frac{2}{60}\ \frac{2}{60} & \frac{2}{60} + u, \frac{2}{60} + v & \dots & \dots & \dots \\
 \hline
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 \hline
 \end{array} \quad (12.2)$$

В предположении центросимметричности $g(x\ y)$ на фиг. 120, б показано, что результаты комбинирования соответствующих величин патерсоновской функции должны фиксироваться в точках (исходной) ячейки с координатами $x + \frac{1}{2}u$, $y + \frac{1}{2}v$. Полный набор точек,

в которых на карте выделяющей изображение функции следует записывать результаты, найденные для значений аргумента из (12.2), имеет координаты

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|}
 \hline
 \frac{1}{2}u & \frac{1}{2}v & \frac{1}{60} + \frac{1}{2}u & \frac{1}{2}v & \frac{2}{60} + \frac{1}{2}u & \frac{1}{2}v & \dots \\
 \hline
 \frac{1}{2}u & \frac{1}{60} + \frac{1}{2}v & \frac{1}{60} + \frac{1}{2}u & \frac{1}{60} + \frac{1}{2}v & \frac{2}{60} + \frac{1}{2}u & \frac{1}{60} + \frac{1}{2}v & \dots \\
 \hline
 \frac{1}{2}u & \frac{2}{60} + \frac{1}{2}v & \frac{1}{60} + \frac{1}{2}u & \frac{2}{60} + \frac{1}{2}v & \frac{2}{60} + \frac{1}{2}u & \frac{2}{60} + \frac{1}{2}v & \dots \\
 \hline
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{array} \quad (12.3)$$

После того как значения функции выделения записаны в правильно выбранных точках проекции ячейки кристалла, по ним легко построить карту самой функции в изолиниях. Если строилась функция произведения, то из соотношения (10.29) следует, что изолинии, проведенные через одинаковые интервалы величины $\sqrt{P_2}$, составляют карту величин, разных или больших электронной плотности, умноженной на тривиальный масштабный фактор.

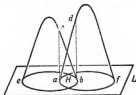
Путем комбинирования функции выделения, значения которой записаны в точках (12.3), с величинами исходной патерсоновской функции, отвечающими новой изображающей точке, можно образовать выделяющие изображение функции более высокого ранга. При построении таких функций высшего ранга цифровым методом следует руководствоваться положениями, развитыми в гл. 10. Цифровой метод образования выделяющей изображение функции страдает недостатком, связанным с просчетом непрерывной функции в конечном числе точек, и значения искомой функции получаются лишь в точках, соответствующих дискретному набору точек, в которых вычислена функция Патерсона. Если исходная точка изображения с координатами uv не совпадает с одной из точек, в которых вычислена патерсоновская функция, то приходится либо довольствоваться вносящей ошибку заменой точки uv на ближайшую к ней точку, в которой функция вычислена, либо прибегнуть для точной локализации каждого значения выделяющей изображение функции к утомительной процедуре интерполяции на двух картах.

Аналоговые методы. Пепинским [24] разработана и построена известная вычислительная машина X-RAC (X-Ray Analog Computer), которая работает по методу электрического аналога и очень быстро вычисляет двумерные ряды Фурье. Результаты в виде выполненных в изолиниях карт проектируются на экран кинескопа. Конечно, в машину можно вводить величины $|F_{\text{obs}}|^2$ и получать в изолиниях патерсоновские проекции $P(x)$. Дополнительно к этой машине Пепинский создал приставку R-PAC (Recorder Playback Analog Computer) [8, 10], которая получает, хранит и может засылать обратно

сигналы X-RAC. Произведя сравнение сигналов в различных точках патерсоновской функции, можно выбрать минимальную величину из n патерсоновских значений и образовать функцию минимализации $M_n(xy)^1$.

Перес и Кастро [13] показали, что если патерсоновские функции вычисляются фотографическим методом (по Бюргеру [25] или по Эллеру [26]), то тем же фотографическим методом можно получить и функцию произведения. Для этого два идентичных негатива функции Патерсона съезжаются на трансляцию, равную вектору изображения отрезка, и с этой пары получается отпечаток².

Графический метод. Контурную карту функции минимализации в изолиниях можно быстро и с большой точностью получить из вычерченных в изолиниях патерсоновских карт [3]. Для определенности



Фиг. 142. Принцип вычерчивания функции минимализации.

По Бюргеру [3].

предположим, что имеется выполненная в изолиниях патерсоновская карта $P(xy)$ и по ней желательно получить $M_2(xy)$. Изготовленный на прозрачной бумаге (кальке) дубликат $P(xy)$ накладывается на исходную карту и смещается в соответствии с правилом, сформулированным в гл. II. Сверху на две совмещенные патерсоновские функции накладывается еще один лист прозрачной бумаги. Принцип проведения на нем изолиний функции минимализации $M_2(xy)$ иллюстрируется фиг. 142, на которой изображены два пика, по одному с каждой из совмещенных патерсоновских карт, причем их высоты показаны аппликатами в третьем измерении. Горизонтальная плоскость проведена на высоте, отвечающей изолинии уровня L двух копий патерсоновской функции. Видно, что в точке a правый пик имеет меньшую величину по сравнению с левым. Поэтому изолинией функции минимализации в окрестности H будет патерсоновская изолиния a , соответствующая самому близкому (к наибольшей вели-

¹ Недостаток машины Пешинского, вызвавшей общее восхищение, состоит в ограничении индексов h и k максимальными значениями, равными 20; эти пределы кажутся сейчас чрезвычайно низкими. — Прим. ред.

² Недостатки этого метода, очевидно, те же, что у машины Элмера: плохая контрастность результата с потерей многих деталей. — Прим. ред.

чине H функции минимализации) уровню I , а не изолиния e , которая имеет тот же уровень I , но отстоит дальше от H . С другой стороны, пик H функции минимализации будет ограничивать изолиния b , а не f . Такой способ эквивалентен перенесению на третью карту с двух наложенных патерсоновских карт только тех изолиний данной высоты, которые являются ближайшими к рассматриваемому пику функции минимализации.

При иной трактовке фиг. 142 можно показать, что изолинии функции минимализации повторяют те изолинии двух патерсоновских карт, которые наиболее удалены от впадин функции минимализации. Области внутри изолиний, отвечающих низкому из уровней, соответствуют впадинам патерсоновской функции (на фиг. 151, а такие области заштрихованы). Эти области обладают очень полезным свойством уничтожать на другой патерсоновской карте пики, которые не соответствуют максимумам электронной плотности. В результате этих операций функция минимализации сводит l^2 патерсоновских пиков к требуемому числу l пиков карты электронной плотности. Другой важный результат этих операций состоит в модулировании изолиниями некоторого уровня одной патерсоновской карты всех особенностей на другой патерсоновской карте, которые имеют более высокий уровень.

На практике эта процедура очень удобна, и почти все функции минимализации были построены этим методом. Только что описанный способ получения функции M_2 можно легко обобщить, а именно, если желательно получить в изолиниях функцию минимализации M_p , то это можно сделать путем одновременного наложения со смещением p прозрачных копий патерсоновской карты, каждая из которых приведена, если это необходимо, к определенному масштабу (см. ниже). Смещения выполняются так, чтобы начала различных карт совпали с точками первой карты, имеющими координаты

$$00, \quad u_1 v_1, \quad u_2 v_2, \quad \dots, \quad u_{p-1} v_{p-1}.$$

Минимальные изолинии по p картам вычерчиваются на кладущемся сверху листе прозрачной бумаги в соответствии с описанной выше процедурой построения M_2 . Если функция минимализации M_p строится изложенным методом с одновременным наложением p карт, сдвинутых в пики разного веса, то интервалы, через которые на каждой из них проведены изолинии, должны соответствовать коэффициентам C [см. выражение (10.53)].

Все же более удобным способом получения карт функции минимализации высокого порядка является поэтапное построение таких функций в соответствии с изложенным в гл. 10 принципом комбинирования функций минимализации. На практике метод сводится к образованию двух карт M_2 , основанных на разных изображающих точках и в наложении их для выделения минимальных изолиний, которые составят карту M_p .

В качестве сугубо практических деталей мы укажем, что удобно ограничиться небольшим числом изолиний, которые представляют собой примерно 4—7 равноотстоящих уровней патерсоновской карты.

Густота выбранных изолиний, конечно, должна быть достаточной, чтобы выразить электронную плотность всех имеющихся в кристалле сортов атомов. Так как все изолинии симбатны и не пересекаются, то для быстроты выделения минимумов удобно использовать разные цвета при обозначении изолиний, отвечающих различным уровням патерсоновской функции. Автор использует схему цветов спектра: изолинии наиболее высоких патерсоновских уровней — красные, далее изолинии последовательно понижающихся уровней — оранжевые, желтые, зеленые и синие. Самый низкий из уровней, который еще отмечается, выделяется черной изолинией, а впадина, ограниченная ею, заштриховывается черным карандашом, как это сделано на фиг. 151. Небольшие трудности из-за использования красного цвета для обозначения нескольких наиболее высоких уровней возникают только при образовании первой функции M_1 , в дальнейшем эти трудности исключаются свойством самой функции минимализации, которая устраняет наиболее высокие пики патерсоновской функции.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ПОСТРОЕНИЯ ФУНКЦИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Использование подходящих изображающих точек. Не одна попытка расшифровки патерсоновских синтезов с помощью методов, выделяющих изображение, потерпела неудачу из-за того, что исследователи недостаточно отчетливо представляли свойства векторного пространства. Одной из наиболее частых причин неудачи является использование неподходящей изображающей точки. Приходится констатировать, что до сих пор господствует представление, что для этой цели следует использовать сильные пики патерсоновской карты, тогда как на самом деле имеет место обратное. Большинство неудач является результатом именно этого неверного представления.

В гл. 10 показано, что если концом изображения отрезка выбрать кратный пик, то и в результате расшифровки получатся кратные изображения. Поэтому наиболее простой способ применения методов, выделяющих изображение, состоит в разыскании патерсоновского пика единичного веса и в фиксировании в нем конца изображения отрезка. Но найти единичный пик не всегда легко. Во всяком случае, такого пика нет среди сильнейших максимумов, и он может оказаться настолько слабым, что будет неразличим в общем фоне или будет выступать только как искажение (хвост) крупного пика. Если нельзя найти единичный пик, то это может служить указанием, что кристаллическая структура близка к тому пределу сложности (или превосходит его), при котором решение структуры еще возможно.

Таким образом, исследователь всегда стоит перед задачей нахождения одного или большего числа единичных пиков. Для этого могут оказаться полезными следующие предварительные шаги:

1. Оценка, исходя из высоты начального пика, ожидаемой величины максимумов.

2. Выделение пар сопряженных пиков (см. ниже), если соответствующая проекция кристалла обладает центром симметрии.

3. Использование спутников, т. е. патерсоновских пиков со специальными значениями координат, если симметрия кристалла обуславливает наличие таких пиков.

Теорию или подробное рассмотрение по каждому из этих пунктов можно найти в предыдущих главах, но так как они важны при практическом использовании выделяющих изображение функций, то здесь снова дается их развернутое изложение.

Оценка величины ожидаемых пиков. Примерные величины отдельных патерсоновских максимумов можно легко оценить [3]. Химический состав исследуемого кристалла предполагается известным; допустим, что атомы, входящие в кристалл, содержат Z_1, Z_2, \dots или вообще Z_j электронов. Тогда единичный асимметричный патерсоновский пик, который создан не связанными центром симметрии атомами i и j , будет содержать в своем объеме количество электронных единиц, равное

$$E_{ij} = K Z_i Z_j, \quad (12.4)$$

где K — константа, которая зависит от условий эксперимента, но остается одной и той же для всех пиков. В начальном пике количество электронных единиц составляет

$$E_0 = K \sum Z_j^2. \quad (12.5)$$

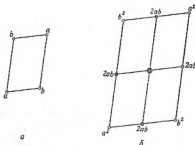
Отсюда следует, что количество электронных единиц в любом максимуме по отношению к начальному пика можно найти, если (12.4) разделить на (12.5) и решить полученную пропорцию относительно E_{ij} :

$$E_{ij} = E_0 \frac{Z_i Z_j}{\sum Z_j^2}. \quad (12.6)$$

Всегда, прежде чем предпринимать какие-либо попытки интерпретации функции Патерсона, следует сделать этот простой анализ и оценить ожидаемые величины максимумов патерсоновской функции. Обычно для целей такого предварительного исследования достаточно хорошее приближение дает предположение, что высота пика H_{ij} более или менее пропорциональна количеству электронных единиц E_{ij} .

Если кристалл или его проекция обладает центром симметрии, то патерсоновский пик, соответствующий паре атомов ij , связанных этим центром симметрии, будет всегда единичным, в то время как для вектора от атома i до атома j обязательно найдется параллельный вектор, который порождается парой атомов, связанной с ij центром симметрии. Таким образом, в случае центросимметричных кристаллов единичными оказываются только центросимметричные пики; все же другие будут по меньшей мере двойными. Поэтому в качестве изображающих точек для концов изображений отрезка стремятся использовать центросимметричные пики.

Сопряженные пики. При наличии у кристалла или его проекции центра симметрии (который в проекции перпендикулярен от перпендикулярной двойной оси) для разыскания положений центросимметричных максимумов можно использовать *сопряженные пики*. Фиг. 143 иллюстрирует соответствующие соотношения. Они совершенно общие и могут использоваться как в трехмерных, так и в двумерных (проекция) случаях. На фиг. 143, *а* изображены две неэквивалентные точки с весами a и b и точки, связанные с ними центром симметрии.



Фиг. 143. Центросимметричная система точек (*a*) и соответствующая ей векторная система (*b*).

На фиг. 143, *б* можно выделить как систему из центросимметричных, так и систему из сопряженных точек.

По Бортеру [21].

На каждой центросимметричной паре точек можно построить отрезок — центросимметричный вектор, а два таких вектора определяют плоскость. Поэтому четыре точки фиг. 143, *а* всегда лежат в одной плоскости и образуют параллелограмм. Векторная система для этих четырех точек показана на фиг. 143, *б*, причем все точки этой системы также лежат в одной плоскости. Фиг. 143 выявляет основную особенность подобной системы, которая состоит в том, что любая пара неэквивалентных центросимметричных пиков всегда сопровождается двумя неэквивалентными, но равными по величине, хотя и не связанными симметрией, пиками. Будем называть их *сопряженными* по отношению к исходным двум неэквивалентным центросимметричным пикам.

Всякий раз, когда на патерсоновской функции выявляются два неэквивалентных пика равного веса, следует посмотреть, не сопряжены ли они с центросимметричными пиками двух пар атомов. Из геометрии фиг. 143 очевидно, что пики этих двух центросимметричных систем надо искать на концах диагоналей двух параллело-

граммов, сторонами которых являются векторами от начала до каждого из сопряженных пиков. Если пики на концах этих диагоналей действительно будут найдены, то их веса должны быть пропорциональны a^2 и b^2 , тогда как вес каждого из сопряженных пиков равен $2ab$. Ниже в этой главе мы дадим конкретный пример использования этого правила параллелограмма.

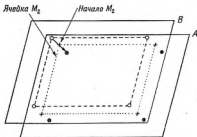
Сателлиты. Гл. 6 была посвящена теории патерсоновских проекций симметричных кристаллов. Важной характеристикой проекции кристалла, имеющего в дополнение к центру инверсии другие элементы симметрии, является то, что некоторые элементы симметрии создают симметричные патерсоновские пики, координаты которых связаны определенными соотношениями с координатами «основных» центросимметричных пиков. Эти пики, у которых одна или обе координаты имеют специальные значения, называются *сателлитами*. Особое расположение этих пиков часто позволяет сразу распознать сателлиты, а когда они найдены, то с их помощью можно отождествить пики вращения, т. е. пики, которые порождаются атомами, связанными осями симметрии. Пики вращения, созданные двойными осями, на проекции неразличимы от центросимметричных пиков, и, таким образом, сателлиты часто помогают найти положение столь желательных центросимметричных пиков единичного веса. Примеры такой идентификации даны далее.

О размерах патерсоновских карт. При вычерчивании изолиний функции минимализации, исходя из изолиний на двух наложенных патерсоновских картах, последние должны иметь некоторые минимальные размеры, чтобы в результате одного наложения сразу образовалась площадь перекрытия, достаточно большая для представления всей (независимой области) ячейки. Размеры требующейся области могут быть различными и существенно зависят от того, анализируется ли полная трехмерная патерсоновская функция или только ее двумерная проекция.

Фиг. 144 иллюстрирует случай полной трехмерной патерсоновской функции. Используется обычное ее представление сечениями, параллельными пинаксонду. Хотя вся трехмерная функция центросимметрична, произвольное сечение функции не содержит центра симметрии, а в общем случае на нем отсутствуют и какие-либо другие элементы симметрии. То же остается справедливым для результирующей функции минимализации. На фиг. 144 показаны два нало-

¹ В советской литературе эта закономерность известна под именем «правила троска». Если на патерсоновской проекции мы найдем три пика на одной прямой, причем средний пик делит отрезок между крайними пополам и примерно в два раза сильнее крайних (все четыре атома одного сорта), то крайние пики будут искомыми центросимметричными пиками. Впервые это правило троска было сформулировано при анализе структуры волластонита, где две пары центросимметричных пиков были обусловлены неэквивалентными, но одинаковыми атомами Са, и потому в соответствующей теореме крайние пики были одинакового единичного веса, а средний пик двойного веса [Х. С. Мамедов, Н. В. Белов, ДАН СССР, 106, № 3 (1956)]. — *Прим. ред.*

женных произвольных сечения A и B функции Патерсона; начальные точки каждого из сечений обозначены небольшими кружками (черными — для A и светлыми — для B). Смещение между началами этих двух уровней функции является проекцией изображения отрезка, который расположен в пределах одной элементарной ячейки, отмеченной на чертеже штриховой линией. Середина смещения может быть указана вектором от одного из четырех начал сечения A в среднюю точку этого смещения, расположенную в ближайшей к этому началу четверти ячейки. Поэтому максимальная длина такого вектора

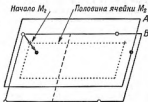


Фиг. 144. Размер патерсоновских карт, требующийся для получения полной ячейки сечения трехмерной функции минимизации.

не превосходит четверти трансляции (вдоль координатных осей или вдоль диагоналей). Результирующая карта функции минимизации (отмеченная на фиг. 144 точечной линией) имеет свое начало на середине вектора смещения. Чтобы перекрывающиеся области сечений A и B обеспечили требуемую площадь карты функции минимизации, взаимно накладывающиеся ячейки сечений A и B должны быть охвачены вдоль всех своих границ полосами шириной в $\frac{1}{4}$ трансляции.

Как указывалось в гл. 8, всякая функция M_2 в силу ее определения центросимметрична. В трехмерном случае этот обязательный центр симметрии находится в начале нулевого уровня; иные уровни, вообще говоря, лишены его. В двумерном случае центр симметрии и в начале и в других соответствующих точках ячейки обязателен на всякой карте M_2 , и поэтому здесь половина ячейки полностью характеризует мотив. Это значит, что, составляя проекцию для карты функции минимизации, можно ограничиться параллелограммом с площадью $1 \times \frac{1}{2}$ трансляции. Требуемое перекрытие карт будет обеспечено,

если на исходных патерсоновских картах выделить параллелограммы $1\frac{1}{4} \times 1$ трансляции и расположить их один под другим как показано на фиг. 145.



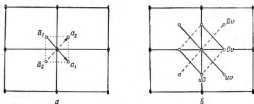
Фиг. 145. Расположение начал и размер патерсоновских карт, требующиеся для получения половины ячейки двумерной функции минимизации.

Нормировка карт. При образовании функций минимизации выше второго ранга не возникает никаких трудностей, если комбинируемые концы изображений, представляющих два отрезка, имеют одинаковый вес. Если они различного веса, то их следует нормировать и привести к одинаковому весу методом, разобранным в гл. 10. Если используется графический метод, то это требует изготовления новой карты с изолиниями, проведенными через измененные интервалы деления, а именно такие, которые обеспечивают равенство весовых значений концов выбранных отрезков на двух картах.

Комбинирование выделяющих изображение функций в случае симметричных изображений. В гл. 10 для функций минимизации были разобраны присмы комбинирования, которые позволяют образовать более эффективные функции ранга выше второго. Процедура комбинирования двух карт M_2 упрощается, если эти карты получены на основе использования хотя и разных исходных патерсоновских пиков, но таких, которые являются векторными точками, соответствующими парам из атомов одного и того же сорта. В этом случае перенормировка изолиний отпадает, и карты M_2 комбинируются непосредственно.

Подобное упрощение играет большую роль во всех кристаллах, обладающих более высокой симметрией, чем одна лишь центросимметричность. Так, в случае любой из двумерных плоских групп, изогональных точечной группе $2mm$ (на фиг. 146, а представлена группа $p2mm$), в патерсоновском синтезе имеется четверка пиков вращения (соответствующих парам атомов, связанных точкой симметрии) и четверка пиков отражения (соответствующих парам атомов, связанных линией симметрии) (см. фиг. 146, б). Один сорт связи

между пиками каждой из четверок определяется тривиальным центром (точкой) симметрии, свойственным всем патерсоновским синтезам. Но эта связь только попарная, и пики вращения, соответствующие двум атомам из разных centrosимметричных пар одной и той же четверки, не подчинены патерсоновскому центру симметрии. Если по одному из пиков вращения образовать карту M_2 , например на основе изображения $из$, то такая карта в общем случае отлична от карты M_2 , построенной на основании изображения $\bar{из}$, хотя и связана с ней симметрией отражения. Эти две карты удобно обозначать соответственно через ${}^{из}M_2(xy)$ и $\bar{из}M_2(xy)$. Их комбинация даст



Фиг. 146. Система эквивалентных точек (а) в плоской группе симметрии $p2mm$ и векторная система (б), соответствующая данной системе точек.

По Борнгеру [3].

карту функции минимализации более высокого ранга, именно ${}^{из, \bar{из}}M_4(xy)$. Чтобы получить последнюю, накладываем, как обычно, исходные карты и выделяем в каждой точке из двух перекрывающихся значений меньшее. Мы только что сказали о двух картах M_2 , построенных на основании изображений, соответствующих парам атомов \bar{a}_1, a_1 и \bar{a}_2, a_2 (фиг. 146, а); однако эти пары связаны горизонтальной линией симметрии, и поэтому достаточно приготовить две одинаковые карты ${}^{из}M_2(xy)$ и, перевернув одну из них вокруг горизонтальной линии симметрии, так наложить ее на вторую из карт ${}^{из}M_2(xy)$, чтобы совпали их края, и далее по минимальным значениям провести изолинии. Такая процедура в целом эквивалентна использованию единственной выделяющей изображение функции, которая локализует изображения четырехугольника $a_1, a_2, \bar{a}_1, \bar{a}_2$ (фиг. 146, а, вершинами которого на фиг. 146, б будут $из, иб, и0$ и $и0\bar{}$). Таким образом, всю операцию можно выполнить и в один этап, если взять четыре прозрачные патерсоновские карты $P(xy)$ и совместить их так, чтобы их начала на результирующей карте были соответственно в $из, иб, и0$ и $и0\bar{}$, а затем провести минимальные изолинии сразу по всем четырем картам, как говорилось ранее. На практике проведение одновременной минимализации более чем по двум картам весьма неудобно, а кроме того, требует дополнительных копий исходной патерсоновской функции, без которых можно обойтись.

Аналогичным образом непосредственно комбинируются любые две карты M_2 , построенные на основании двух равных по весу патерсоновских пиков. Нет необходимости, чтобы эти максимумы соответствовали связанным симметрией парам атомов, но все четыре атома основной системы в этом случае должны быть одинакового веса. Возросший ранг p функции минимизации M_2 , найденной таким образом, обеспечивает большую близость новой карты к распределению электронной плотности, чем у любой из исходных M_2 .

ПРИМЕРЫ АНАЛИЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ МИНИМИЗАЦИИ

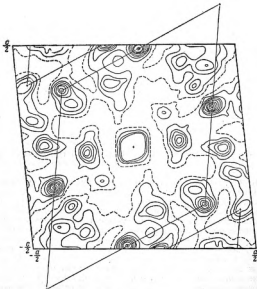
Пектолит. Анализ структуры этого минерала $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_4\text{O}_9$ [21] иллюстрирует, каким образом отбираются симметричные (соответствующие атомам, связанным центром симметрии) пики и как они используются в качестве изображающих точек в кристалле, симметрия которого ограничивается единственным центром инверсии. Пектолит — триклинный кристалл с пространственной группой $P\bar{1}$. Размеры элементарной ячейки:

$$\begin{array}{ll} a = 7,99 \text{ \AA}, & \alpha = 90^\circ 31', \\ b = 7,04 \text{ \AA}, & \beta = 95^\circ 11', \\ c = 7,02 \text{ \AA}, & \gamma = 102^\circ 28'. \end{array}$$

В этой ячейке содержится $2\text{Ca}_2\text{NaHSi}_4\text{O}_9$. Плоской группой симметрии проекции кристалла вдоль направления $[010]$ естественно оказывается $p2$.

На фиг. 147 представлена одна ячейка проекции патерсоновской функции $P(xz)$ пектолита, причем, в соответствии с фиг. 143, начало расположено в центре элементарного параллелограмма. При внимательном исследовании этой карты с целью выявить сопряженные пики обращают на себя внимание две группы неэквивалентных, но равных по весу тяжелых пиков. Предполагая, что они являются сопряженными, строим в соответствии с геометрией фиг. 143 параллелограмм и находим в его вершинах два не связанных симметрией максимума. Веса рассматриваемых пиков, а также веса пиков в серединах сторон достаточно хорошо удовлетворяют весовым соотношениям, показанным на фиг. 143, и таким образом вершины параллелограмма определяют те пики инверсии, которые наиболее подходят в качестве концов изображений отрезков. Как выясняется далее, веса рассматриваемых двух пиков — это веса перекрывающихся в проекции атомов: в одном случае двух атомов Ca ($\Sigma Z=40$) и в другом — двух Si и одного O ($\Sigma Z=36$).

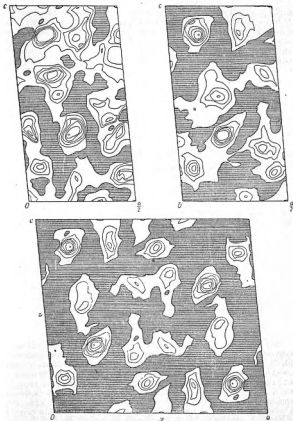
Для каждого из этих изображений отрезков порознь легко построить карту функции минимизации $M_2(xz)$, но для того чтобы образовать комбинацию и получить более эффективную $M_4(xz)$, нужно учесть, как показано в гл. 10, неодинаковые веса исходных карт. В данном случае необходимо патерсоновскую функцию, используемую для представления изображающей точки более слабого пика, умножить



Ф и г. 147. Структура нектолита.

терсеновая проекция $P(x, y)$ с широтой точкой в центре карты. Период, геосетрия расположения которой аналогична фиг. 143, показаны дробными.

По Биргеру [21].

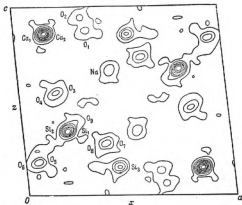


Ф и г. 148. Структура пектолита.

Верхуа — карты двух функций $M_1(x, y)$, полученных на основании двух центрально-симметричных пиков фиг. 147. Внизу — карта функции минимизации $M_2(x, y)$, полученная комбинированием двух верхних карт.

По Бюргеру [21].

на Z_{Ca}^2/Z_{Si}^2+0 . Результат такой операции — две нормированные карты $M_d(xz)$ — показаны на верхней части фиг. 148. Так как их сходство очевидно, то выбор изображающих точек правилен и можно проводить по этим двум картам следующий этап минимализации. Результирующая функция $M_d(xz)$ показана на нижней части фиг. 148. Заключительная карта электронной плотности дана на фиг. 149 для того, чтобы составить представление о точности, с которой $M_d(xz)$ аппроксимирует $\rho(xz)$.



Фиг. 149. Структура пектолита.

Карта электронной плотности $\rho(xz)$ приведена для сравнения с функцией минимализации $M_d(xz)$ (см. фиг. 148).
По Коксону [21].

Бертьерит. В минерале бертьерите $\text{Fe Sb}_2\text{S}_4$ имеются атомы трех сортов: Sb, Fe и S с числами электронов, соответственно равными 51, 26 и 16, так что на заключительной карте электронной плотности ожидаемое отношение высот максимумов грубо должно составлять 4:2:1. Таким образом, на этом примере можно проверить способность выделяющей изображение функции аппроксимировать значения электронной плотности в более широком диапазоне. Кристалл характеризуется средними величинами трансляций a и b при малом размере c . Последняя особенность позволяет проверить метод на проекция электронной плотности довольно большой площади без обычного усложнения из-за перекрытия атомов, которое почти обязательно при проектировании «толстых» кристаллических структур с большим третьим периодом. Другими словами, проекция (001)

этого кристалла значительно приближается к сечению трехмерной функции электронной плотности.

Бертьерит — ромбический кристалл. Его геометрия характеризуется следующими данными [3, 16]:

пространственная группа $P \frac{2_1}{a} \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c}$,

$$a = 11,44 \text{ \AA},$$

$$b = 14,12 \text{ \AA},$$

$$c = 3,76 \text{ \AA}$$

материальное содержание ячейки $4 \text{ Fe Sb}_2 \text{ S}_4$.

Для проекции этой ячейки на (001):

плоская группа $p 2 gg$ (фиг. 150, а),

$$a = 11,44 \text{ \AA},$$

$$b = 14,12 \text{ \AA},$$

материальное содержание ячейки $4 \text{ Fe Sb}_2 \text{ S}_4$.

Таким образом, в бертьерит входят два неэквивалентных атома сурьмы. Уже по каждому из этих атомов Sb симметрия позволяет (в резуль-



Фиг. 150. Система эквивалентных точек (а) в плоской группе симметрии $p2gg$ и векторная система (б), соответствующая данной системе точек.

1 — ось вращения, 2 и 3 — оси симметрии отражения.

По Вюрстеру [3].

тате комбинирования двух функций M_2) получить M_4 , а соединяя эти две M_4 , можно построить M_8 .

Чтобы найти положение атомов Sb, прежде всего оценим ожидаемую величину пиков SbSb. Инвариант $\sum_j Z_j^2$ по всем атомам ячейки будет

Атомы	Z^2
8 Sb	$8 \times 51^2 = 8 \times 2601 = 20\ 808$
4 Fe	$4 \times 26^2 = 4 \times 676 = 2\ 704$
16 S	$16 \times 16^2 = 16 \times 256 = 4\ 096$
	$\sum_j Z_j^2 = 27\ 608$

Вес патерсоновского пика, соответствующего вектору между двумя атомами Sb, равен $Z_{Sb}^2 = 51^2 = 2601$. Отношение величины этого пика к начальному максимуму должно быть

$$\frac{Z_{Sb}^2}{\sum_j Z_j^2} = \frac{2601}{27608} = 0,094.$$

Патерсоновскую функцию такой сложности невозможно интерпретировать одними интуитивными методами, и даже положение наиболее тяжелых атомов трудно установить вполне уверенно. Приступая к расшифровке, замечаем, что на независимую четвертую часть ячейки приходится два атома Sb и что на патерсоновской функции отчетливо выступают две системы сателлитов отражения с весом $2Z_{Sb}^2$. Как видно из фиг. 150, б, это определяет четыре возможных положения пиков вращения (соответствующих связанным двойной осью атомам). Два таких положения отмечены на $P(x_0)$ крестиками (фиг. 151, а) и попадают более или менее в подходящие пики, хотя и не совсем точно совпадают с положениями их максимумов. Нормировка по начальному пику показывает, что высоты этих пиков примерно в два раза превосходят ожидаемую величину Z_{Sb}^2 . Лучшее совпадение с максимумом пика у нижнего левого крестика. Если этот пик и два соответствующих пика-сателлита действительно являются группой векторных точек, обусловленных четверкой эквивалентных атомов, то сателлиты должны иметь двойной вес по сравнению с единичным весом максимума вращения (соответствующего связанным двойной осью атомам). В действительности же и этот пик имеет двойной вес, причиной чего, как показывают результаты дальнейшего исследования, является наложение на него целого ряда неразрешенных векторных точек.

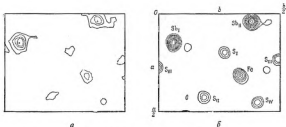
Принимая условно левый нижний крестик за действительное положение пика вращения, который в проекции эквивалентен центрально-симметричному пику, можно образовать функцию минимализации, определяемую началом и точкой с координатами этого максимума, а именно $0,207; 0,118 M_d(x_0)$. Чтобы найти такую функцию, на патерсоновскую карту накладывается прозрачная копия, начало которой совмещается с крестиком исходной карты. Затем по минимальным значениям наложенных карт вычерчиваем, как описано выше, изолинии, образующие карту M_d . Независимая область этой функции



Фиг. 151. Структура бертерита.

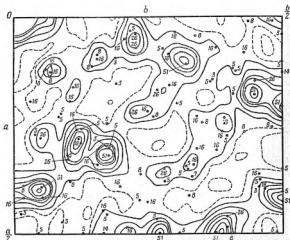
a — интеркационная прокладка $R(x,y)$; b — карты двух функций экстремализации $M_1(x,y)$, которые построены на основании двух основных, обозначенных на фиг. 151, a и a — карты двух функций минимализации $M_2(x,y)$, образованных из разложенных над ними карт $M_1(x,y)$ путем использования вертикальных линий сепаратрисного отложения фиг. 150, a .

По Бюргеру [3].



Фиг. 152. Структура бертьерита.

а — карта функции минерализации $M(x,y)$, полученная комбинацией двух карт $M_d(x,y)$ (см. фиг. 151,а); б — график электронной плотности $\rho(x,y)$ приведен для сравнения с фиг. 152,а.



Фиг. 153. Патерсоновская карта, из которой были получены приведенные на фиг. 152,а результаты.

Точками помечены положения максимумов векторной системы, рассчитанные из структуры, которая изображена на фиг. 152,б. Цифры указывают веса соответствующих точек.

в два раза больше независимой области $R(xy)$ и составляет половину ячейки, представленную на левой части фиг. 151, б. На фиг. 150, а показано, что через середину изображенной части M_2 проходит вертикальная линия скользящего отражения, и поэтому нижняя четверть ячейки должна быть эквивалентна верхней ее четверти. Таким образом, можно составить комбинацию из верхней и нижней частей M_2 и образовать карту M_4 . Для этого смещаем нижнюю половину карты, составляющую четверть ячейки, и накладываем ее в перевернутом положении (операция скользящего отражения) на верхнюю половину карты, после чего проводим изолинии по минимальным значениям двух наложенных частей. Результирующая карта M_4 показана на левом чертеже фиг. 151, в. Как уже указывалось, подобное комбинирование частей карты возможно всегда, когда кристалл обладает более высокой симметрией, чем просто центр инверсии.

На карте M_4 уже выступают некоторые основные особенности расположения атомов в элементарной ячейке. Совмещение начального патерсоновского пика с левым нижним крестиком располагает тяжелый атом в точке, приближенные координаты которой 0,147; 0,060. В точке 0,040; 0,384 выявляется еще один пик примерно равной величины, и очевидно, что его следует отождествить со вторым атомом Sb независимой четверти ячейки. Положение этого атома соответствует верхнему правому крестику $R(xy)$ фиг. 151, а. Если использовать этот крестик в качестве изображающей точки, то можно графически получить вторую функцию M_2 , а именно $^{0,040; 0,233}M_2(xy)$, которая воспроизведена на правой части фиг. 151, б. Снова верхнюю и нижнюю половины карты можно скомбинировать и образовать M_4 . Эта функция представлена под картой $^{0,080; 0,233}M_4(xy)$.

В заключение, комбинируя две карты M_4 , мы получаем M_8 , а именно $^{0,267; 0,118; 0,316; 0,233}M_8(xy)$, которая представлена на фиг. 152, а. Она достаточно хорошо аппроксимирует электронную плотность, и по ней можно идентифицировать все атомы кристаллической структуры. На карте M_8 выступают два больших пика, относительный вес которых равен 4, один пик с весом 2 и четыре пика с весами по 1. Естественно отождествить эти пики соответственно с 2Sb, 1Fe и 4S.

Сравнение заключительной функции минимализации с картой электронной плотности, полученной последовательным уточнением M_8 , представлено на фиг. 152. Исходная патерсоновская карта, которая явилась источником всех сведений о структуре, показана на фиг. 153. Для демонстрации сложности этой карты на ней нанесены векторные точки, чтобы совершенно четко показать, насколько большую роль играет в патерсоновском синтезе взаимное перекрытие многочисленных пиков.

Клаудетит. Моноклинный минерал клаудетит As_2O_3 имеет пространственную группу $P2_1/a$, размеры его элементарной ячейки [27, 28] следующие:

$$a = 5,25 \text{ \AA},$$

$$b = 12,87 \text{ \AA},$$

$$c = 4,54 \text{ \AA},$$

$$\beta = 93^\circ 49'.$$

В ней содержится $4\text{As}_2\text{O}_3$. Проекция (001) этой элементарной ячейки характеризуется плоской группой $p2gg$.

Число электронов в атомах структуры составляет

$$\begin{aligned} Z_{\text{As}} &= 33, \\ Z_{\text{O}} &= 8. \end{aligned}$$

Ожидаемое количество электронных единиц в патерсоновских пиках будет:

пики, соответствующие атомам, связанным центром симметрии

$$\begin{aligned} Z_{\text{As}} Z_{\text{As}} &= 33 \times 33 = 1089, \\ Z_{\text{O}} Z_{\text{O}} &= 8 \times 8 = 64; \end{aligned}$$

пики, соответствующие атомам, не связанным симметрией

$$\begin{aligned} 2Z_{\text{As}} Z_{\text{As}} &= 2 \times 33 \times 33 = 2178, \\ 2Z_{\text{O}} Z_{\text{O}} &= 2 \times 8 \times 8 = 128, \\ 2Z_{\text{As}} Z_{\text{O}} &= 2 \times 33 \times 8 = 528; \end{aligned}$$

начальный пик

$$\begin{aligned} \sum Z_j^2 &= 8Z_{\text{As}}^2 + 12Z_{\text{O}}^2 = \\ &= 8 \times 1089 + 12 \times 64 = 8712 + 768 = 9480. \end{aligned}$$

Очевидно, что на фоне пиков «несимметрической» группы с весами 2178, 528 и 128 останутся незамеченными максимумы веса 64, соответствующие атомам O, связанным центром симметрии, в то время как пики от аналогичным образом связанных As с весом 1089 должны быть различимы. С этими последними связаны пики-спутники, обусловленные линией скользящего отражения; веса этих максимумов $2Z_{\text{As}} Z_{\text{As}} = 2178$. Относительные (по сравнению с начальным пиком $E_{\text{нач.}}$) высоты максимумов, соответствующих парам As, связанным элементами симметрии, составляют приблизительно:

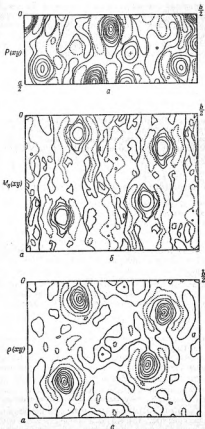
для атомов, связанных центром симметрии (пики инверсии)

$$\frac{E_{\text{As, As}}}{E_{\text{нач.}}} = \frac{1089}{9480} = 0,115;$$

для атомов, связанных отражением (пики отражения)

$$\frac{3 E_{\text{As, As}}}{E_{\text{нач.}}} = 2 \frac{1089}{9480} = 0,23.$$

Проекция функции Патерсона $P(xy)$ клаудетита представлена на фиг. 154,а. Максимум, обозначенный крестиком, и два тяжелых пика в специальных положениях (один с $x = a/2$, второй с $y = b/2$) удовлетворяют ожидаемым отношениям высот, а также и показанным на фиг. 150 геометрическим соотношениям между пиками вращения и спутниками отражения. Эти исходные данные позволяют построить последовательный ряд функций минимализации аналогично



Фиг. 154. Структура кладетита.

a — корреляционная проекция $R(xy)$; *б* — функция максимизации $M(xy)$; *в* — проекция корреляционной плотности $\rho(xy)$.

тому, как это было сделано в случае бертьерита. На фиг. 154, б и в показана карта $M_d(xy)$ и соответствующая проекция электронной плотности $\rho(xy)$. Между $M_d(xy)$ и $\rho(xy)$ имеется удовлетворительное соответствие, хотя и не такое хорошее, как в случае бертьерита. Главной причиной несколько худшего результата являются большие ошибки в экспериментальных значениях интенсивностей клаудетита, а это в свою очередь связано с тем, что кристаллы клаудетита встречаются лишь в виде легко деформирующихся пластинок. Поправки на поглощение для такой формы кристалла велики, но тем не менее они не учитывались, что, привело к некачественным интенсивностям, которые использовались для вычисления $P(xy)$ и $\rho(xy)$.

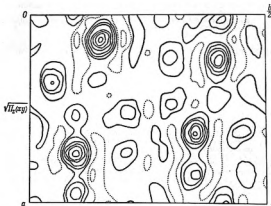
Другие примеры. Приведенные выше примеры взяты из собственных работ автора. Как следует из списка литературы [6, 11, 12, 14, 17–20, 22], методы построения функций минимизации для расшифровки патерсоновских проекций успешно применялись целым рядом других исследователей.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУНКЦИИ ПРОИЗВЕДЕНИЯ

Клаудетит. Для иллюстрации того, что дает использование функции произведения по сравнению с результатами, получаемыми из функции минимизации, для того же клаудетита была вычислена $\Pi_d(xy)$. Кристаллографические характеристики и ожидаемые высоты патерсоновских пиков этого кристалла приведены в предыдущем параграфе. Пик, обозначенный крестиком, принят за изображающую точку; последнее подразумевает, что один конец изображения отрезка совпадает с началом, а другой — с этим пиком, координаты которого $\begin{smallmatrix} 17 \\ 60 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 18 \\ 60 \end{smallmatrix}$. Согласно (12.1)–(12.3), численные значения патерсоновской функции фиг. 154, а, разделенные этим вектором, перемножаются, и произведения, которые дают нам значения функции

$\begin{smallmatrix} 17 \\ 60 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 18 \\ 60 \end{smallmatrix} \Pi_d(xy)$, записываются на отдельном листе в точках, определенных положением середины непрерывно сдвигающегося вектора, в соответствии с разобранным ранее способом построения функции произведения. Результаты таких перемножений дают последовательный ряд значений функции $\Pi_d(xy)$. Построив по числовым значениям $\Pi_d(xy)$ изолинии, получим карту этой функции. Если уровни изолиний выбрать через равные интервалы $\sqrt{\Pi}$, то результирующая карта $\sqrt{\Pi_d(xy)}$ в соответствии с (10.29) будет приблизительно представлять электронную плотность $\rho(xy)$, умноженную на масштабный фактор.

Карту $\sqrt{\Pi_d(xy)}$ (фиг. 155) можно сравнить с электронной плотностью, представленной на фиг. 154, а. Они выглядят довольно сходными, но на карте $\sqrt{\Pi_d(xy)}$ выступает несколько пиков, отсутствующих на карте $\rho(xy)$. Это те нежелательные привидения, которые были предсказаны теорией в гл. 10 и 11, и фиг. 154 и 155 являются наглядной



Ф и г. 135. Структура кристаллита.

Функция произведения $\sqrt{F_s(x,y)}$.

иллюстрацией утверждения, что функция минимализации даст меньше ложных максимумов по сравнению с функцией произведения.

Другие примеры. Другие примеры использования функции произведения даны Томасом и Маклэчаном [5], причем во всех разобранных случаях дефектом функции произведения оказываются нежелательные привидения, которые, разумеется, нельзя распознать до тех пор, пока структура не разрешена полностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci., US, **36**, 376 (1950).
Some new functions of interest in x-ray crystallography.
2. McLachlan D., Jr., Proc. Nat. Acad. Sci., **37**, 115 (1951).
The determination of crystal structures from x-ray data without a knowledge of the phases of the Fourier coefficients.
3. Buerger M. J., Acta Cryst., **4**, 581 (1951).
A new approach to crystal-structure analysis.
4. Buerger M. J., From Ray Pepinsky, Editor, Computing methods and the phase problem in x-ray crystal analysis. (The X-Ray Crystal Analysis Laboratory, The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania, 1952), 43—56.
The application of image theory to crystal-structure analysis.
5. Thomas I. D., McLachlan D., Jr., Acta Cryst., **5**, 301 (1952).
Some critical tests of the use of mixed projections in crystal structure determination.

6. García-Blanco S., Coloquio de Determinación de Estructuras Cristalinas, Madrid, 1953, p. 5.
Determinación directa de la estructura del ditionato de bario bihidratado por medio de la función mínima de Buerger.
7. Taylor W. J., Journ. Appl. Phys., **24**, 662 (1953).
Fourier representation of Buerger's image-seeking minimum function.
8. Pepinsky R., Jarmetz P., Journ. Appl. Phys., **24**, 663 (1953).
R-PAC: Analog recorder-playback computer for crystal analysis.
9. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci., US, **7**, 678 (1953).
An intersection function and its relation to the minimum function of x-ray crystallography.
10. Pepinsky R., Journ. Appl. Phys., **24**, 1520 (1953).
A modification of R-PAC for interpretation of Patterson maps in x-ray crystal analysis.
11. Cowley J. M., Acta Cryst., **6**, 846 (1953).
Structure analysis of single crystals by electron diffraction. III. Modifications of aluminum.
12. García-Blanco S., Publs. Inst. fis. „Alonso de Santa Cruz”, **7**, 45 (1953).
Aplicación de la función mínima de Buerger a la estructura del ditionato de bario bihidratado.
13. Peréz Rodríguez M., López Castro A. Publs. Inst. fis. „Alonso de Santa Cruz”, **7**, 75 (1953).
Un método fotográfico para la obtención de la función producto de Buerger.
14. Havinga E. E., Bosevijk, K. H., Wiebenga E. H., Acta Cryst., **7**, 487 (1954).
The crystal structure of $\text{Cs}_2\text{I}_2(\text{CsI}_2)$.
15. Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T., Jr., Acta Cryst., **7**, 801 (1954).
The crystal structure of potassium metavanadate monohydrate, $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
16. Buerger M. J., Hahn T., Am. Mineralogist, **40**, 226 (1955).
The crystal structure of berthierite, FeSb_2S_4 .
17. Hirokawa S., Acta Cryst., **9**, 637 (1955).
A new modification of L-glutamic acid and its crystal structure.
18. Martínez S., García-Blanco S., Rivoir L., Acta Cryst., **9**, 145 (1956).
Crystal structure of sodium dithionite dihydrate.
19. Traub W., Nature, **174**, 649 (1956).
Crystal structure of histin.
20. MacGillivray C. H., Korst W. L., Moore E. J. W., van der Plas H. J., Acta Cryst., **9**, 773 (1956).
The crystal structure of ferrocerussite.
21. Buerger M. J., Zs. Krist., **100**, 248 (1956).
The determination of the crystal structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_2\text{O}_6$.
22. Baricelli L. B., Acta Cryst., **11**, 75 (1958).
The crystal structure of bismuth diselenide.
23. Nilzki N., Buerger M. J., Zs. Krist., **109**, 161 (1957).
The crystal structure of jannonsite, $\text{FePb}_2\text{Sb}_2\text{S}_{14}$.
24. Pepinsky R., X-RAC and S-PAC:
Electric analogue computers for x-ray analysis in computing methods and the phase problem in x-ray crystal analysis, The Pennsylvania, State College, 1962, 167.
25. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci., US, **25**, 383 (1939).
The photography of interatomic distance vectors and of crystal patterns.
26. Eiler G., Compt. rend., **232**, 1122 (1951).
Sur un nouvel appareil pour le développement par voie optique de series de Fourier à plusieurs dimensions.
27. Buerger M. J., Am. Mineralogist, **27**, 216 (1942).
The unit cell and space group of claudetite, As_2O_3 .
28. Frueh A. J., Jr., Am. Mineralogist, **36**, 833 (1951).
The crystal structure of claudetite (monoclinic As_2O_3).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫДЕЛЯЮЩИХ ИЗОБРАЖЕНИЕ ФУНКЦИЙ В АНАЛИЗЕ ТРЕХМЕРНЫХ ПАТЕРСОНОВСКИХ СИНТЕЗОВ

В предыдущей главе изложены вопросы практического приложения теории выделяющих изображение функций к расшифровке проекций патерсоновских функций. Разобранные там методы решения двумерных задач легко распространить на расшифровку трехмерных патерсоновских синтезов. В настоящей главе излагается техника работы с трехмерными функциями выделения и даются некоторые примеры их использования в анализе новых структур.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПАТЕРСОНОВСКОЙ ФУНКЦИИ НАБОРОМ УРОВНЕЙ

При решении двумерных задач графическим методом требуется по две копии патерсоновских проекций. Для трехмерных задач положение несколько иное. Общепринято представлять трехмерную функцию Патерсона набором равноотстоящих друг от друга сечений этой функции, причем на каждом уровне наносятся изолинии (изогивсы), соответствующие некоторым постоянным значениям функции. Для определенности пусть сечения будут параллельны грани ячейки ab и расположены через равные интервалы вдоль c . Каждое сечение представляет функцию $P(x, y, z)$ для всех возможных значений x и y при фиксированной величине z . Если найдено подходящее изображение отрезка, один конец которого в исходном положении совпадает с началом, а другой — с точкой $x_1 y_1 z_1$, то для построения функции минимализации графическим методом требуется совместить точку $x_1 y_1 z_1$ на карте соответствующего уровня с 000. Для этого мы должны наложить карту уровня z_1 на карту нулевого уровня¹. Таким образом, в общем случае² требуется только один набор сечений функции Патерсона. Более того, так как всякая патерсоновская функция центросимметрична³, то уровни от 0 до $\frac{1}{2}$ представляют инвертированные

¹ Далее, карта следующего $z_1 + c/n$ уровня накладывается на c/n уровень и т. д. — *Прим. ред.*

² Исключение составляет случай $z_1 = 0$, когда оба конца выбранного изображения отрезка лежат на нулевом уровне.

³ Если функция Патерсона вычислена по интенсивностям дифракционной картины от излучения с длиной волны, близкой к краю полосы поглощения какого-либо из атомов кристалла, то центросимметричность нарушается (см. гл. 3).

копии уровней от 1 до $\frac{1}{2}$. Поэтому фактически требуются уровни только от 0 до $\frac{1}{2}$. Как отмечалось в предыдущей главе, каждый из уровней должен охватывать площадь $1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2}$ трансляций. Из-за лучшей разрешающей способности трехмерной патерсоновской функции для ее сечений характерны сравнительно хорошо локализованные максимумы при малом фоне.

КОМБИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИЙ МИНИМАЛИЗАЦИИ [3]

Для получения функции минимализации самого общего вида векторное пространство исследуют с помощью полиэдра с n вершинами, заставляя его перемещаться в параллельном положении и разыскивать свои собственные изображения. Трехмерная «карта» (набор уровней) минимальных значений по n величинам патерсоновской функции, которые одновременно попадают в n вершины полиэдра-проявителя, перемещающегося в векторном пространстве, является трехмерной «картой» функции минимализации M_n . Самый простой прием построения общей функции минимализации M_n (по всем n вершинам полиэдра) состоит в том, что первоначально на набор карт минимальных величин наносятся значения, соответствующие полиэдру с наименьшим возможным числом вершин, а именно — с двумя (что отвечает отрезку); это дает функцию минимализации M_2 . Ранг p функции минимализации затем повышается добавлением новых вершин к двум исходным. Практический способ состоит в комбинировании независимых функций M_2 , каждая из которых получена на основании некоторого изображения отрезка. Так, в результате сочетания двух функций M_2 образуется функция M_3 или M_4 . Преимущество функций более высокого ранга в том, что они дают лучшую аппроксимацию электронной плотности. Самый высокий из возможных рангов функции минимализации равен n — числу вершин выделяющего изображение полиэдра.

Необходимо отчетливо представлять фундаментальное различие в комбинационных свойствах функций минимализации centrosимметричных и неcentrosимметричных кристаллов. Для простоты ограничимся рассмотрением такого выделяющего изображение полиэдра, который построен на единственной системе связанных симметрий n атомов centrosимметричной кристаллической структуры. Такую систему можно представить как $n/2$ связанных центром симметрии пар атомов. Простейший способ образования функции минимализации состоит в построении функций M_2 для каждой centrosимметричной пары атомов. При последующем комбинировании различных M_2 получаются функции минимализации более высокого ранга, причем этот ранг для centrosимметричных кристаллов всегда четный, так как функции имеют вид

$$^1M_2 + ^2M_2 + ^3M_2 + \dots + ^lM_2 = ^{1,2,3,\dots,l}M_{2l}. \quad (13.1)$$

Пределом комбинирования всегда будет функция M_n , где четное n равно числу симметрично эквивалентных атомов.

В случае нецентросимметричных кристаллических структур положение иное. Сюда для простоты ограничимся рассмотренным выделяющего изображение полиэдра, построенного на единственной системе эквивалентных (связанных симметрией) атомов. Так как в этой системе отсутствует центр симметрии, то n атомов в вершинах полиэдра нельзя разбить на центросимметричные пары. Выбираем произвольно один из атомов нашего полиэдра. Любой из остальных $n - 1$ атомов выводится из избранного одной из $n - 1$ нетривиальных операций группы симметрии. (Тривиальная операция 1 переводит любой атом в самого себя.) В нашем случае каждой операции соответствует один независимый вектор, т. е. имеется $n - 1$ векторов, которые представляют собой возможные изображения отрезков с общим началом в выбранном нами атоме. Функции M_n , построенные на основании этих векторов, все базируются на этом выбранном атоме, и потому при комбинировании двух таких функций фактически будет добавляться каждый раз только одна новая вершина многогранника; следовательно, новая функция минимализации будет иметь ранг, равный трем: ${}^1M_2 + {}^2M_2 = {}^{1,2}M_3$. Таким образом, комбинирование функций M_n для нецентросимметричных систем подчиняется такой закономерности:

$${}^1M_2 + {}^2M_2 + {}^3M_2 + \dots + {}^iM_2 = {}^{1,2,3,\dots,i}M_{2+i} \quad (13.2)$$

Разумеется, и в этом случае предел комбинирования ограничен функцией n -го ранга M_n , где n — число эквивалентных атомов в симметричной системе.

Хотя раньше об этом говорилось неоднократно, напомним читателю еще раз, что если кристалл центросимметричен и конец изображения отрезка выбран в центросимметрическом пике, то построенная на нем выделяющая изображение функция сразу будет аппроксимировать электронную плотность. Если же в центросимметричном кристалле в качестве изображения отрезка выбрать не центросимметричный максимум, а какой-либо иной пик, то последний будет по меньшей мере двойным и создаст выделяющую изображение функцию, которая представляет наложение двух решений. Одно из наложенных решений можно исключить, если построить вторую выделяющую изображение функцию и образовать комбинацию двух функций; однако это значительно усложнит процесс решения, и поэтому всегда оправдан максимум усилий, предпринимаемых для построения выделяющей изображение функции на основании центросимметричного пика, если только кристалл обладает центром симметрии. В следующем разделе мы подробно остановимся на методе разыскания таких пиков.

Если кристалл лишен центра симметрии, то на его патерсоновском синтезе найти единичный пик нетрудно, но его использование в качестве конца изображения отрезка выделяет из функции Патерсона два энантиоморфных решения, и, чтобы избавиться от одного

из этих решений, необходим другой единичный пик и построение второй выделяющей решение функции. При их комбинировании в новую функцию минимализации одно из энантиоморфных решений исключается.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИММЕТРИИ

Если кристалл обладает несколькими элементами симметрии, то векторная система содержит системы связанных симметрией точек, соответствующие каждому элементу симметрии (см. гл. 6). Координаты точек этих систем связаны между собой. Некоторые из этих систем состоят из точек, координаты которых имеют специальные значения; эти точки ранее были названы нами «сателлитами».

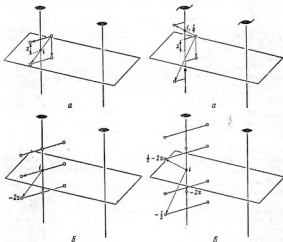
В двумерных синтезах пики, соответствующие связанным осью симметрии атомам (пики вращения), являются максимумами общего типа в соответствии с их координатами вида xu , тогда как пики, соответствующие атомам, связанным плоскостью симметрии (пики отражения), будут сателлитами, так как их координаты имеют вид zu . Хотя аналогичное соотношение сохраняется и в трехмерном случае для оси симметрии, параллельной плоскостям симметрии (см. гл. 7), однако здесь действует и более общая закономерность, а именно только пики, соответствующие центросимметричным парам атомов (*инверсионные пики*), являются максимумами общего типа, тогда как и пики вращения и пики отражения оказываются сателлитами, но с разной степенью вырождения (в координатах). Эти соотношения играют большую роль на практике, и мы сейчас остановимся на них подробнее.

Комбинации осей и плоскостей симметрии. При центросимметричном кристалле важно выбрать за основу для построения выделяющей изображение функции инверсионный пик. Для облегчения нахождения нужных максимумов полезно рассмотреть связи инверсионных пиков с максимумами других типов. Из основ кристаллографии известно (см. [7], стр. 296 и 297)¹, что последовательность двух операций — поворота вокруг двойной поворотной или винтовой оси плюс отражение в перпендикулярной к оси плоскости зеркального или скользящего отражения — эквивалентна единственной операции инверсии, т. е. отражению в центре симметрии. Координаты векторных пиков, соответствующих атомам, связанным этими тремя операциями симметрии, не являются независимыми.

В операциях поворота и отражения (перпендикулярного к оси) могут участвовать трансляционные компоненты, наличие или отсутствие которых определяет четыре возможных случая: $2/m$, $2_1/m$, $2/g$, $2_1/g$.

¹ См. также Н. В. Белов, Классный метод вывода пространственных групп симметрии, Труды Института кристаллографии АН СССР, вып. 6 (1931). — *Прим. ред.*

Все эти четыре случая иллюстрируются на фиг. 156, *а*—159, *а*, а соответствующие им векторные системы представлены на фиг. 156, *б*—159, *б*, из которых легко увидеть, что инверсионные пики характеризуются координатами типа $2\pi 2y 2z$, тогда как для пиков вращения мы имеем $2\pi 2y 0$, а для пиков отражения — $0 0 2z$. Особенно четко это выступает на фиг. 156, *а* и *б* с лишенными трансляционных компонент поворотной двойной осью и зеркальной плоскостью. Если в кристаллическом пространстве выбрать точку с координатами xz (фиг. 156), то векторные пики, соответствующие четверке связанных симметрии



Фиг. 156.

Фиг. 157.

атомов, будут иметь в векторном пространстве координаты следующих типов:

$2\pi 2y 2z$ — для инверсионных пиков,

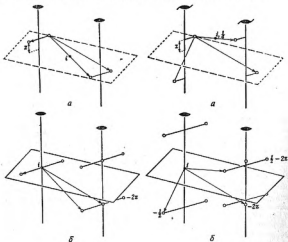
$2\pi 2y 0$ — для пиков вращения,

$0 0 2z$ — для пиков отражения.

Отсюда видно, что в соответствии с нашим определением пики вращения и пики отражения по отношению к инверсионным являются сателлитами. Аналогичные общие соотношения имеют место и в случае, когда в операции поворота или отражения включаются тран-

сплюснутые компоненты (фиг. 157—159), при этом, однако, расположение сателлитов будет иным; они, как было показано в гл. 6, смещаются из положений с нулевыми значениями координат на полутрансляцию вдоль одной или двух осей ячейки.

Нахождение инверсионных пиков. Предшествующее рассмотрение показывает, что четные пики вращения и инверсионные пики выглядят совершенно одинаково, если их рассматривать вдоль поворотной оси, но в трех измерениях их отличие сводится к тому, что



Фиг. 158.

Фиг. 159.

а) пики вращения обладают двойным весом;

б) все пики вращения, обусловленные 2-ными осями, располагаются либо на нулевом уровне либо на уровне $\frac{1}{2}$, тогда как инверсионные пики располагаются в общих положениях, уровни которых неодинаковы для разных атомов.

То, что пики имеют совершенно одинаковый вид в проекции, следует из теории изображений. Действительно, на фиг. 156 видно, что пики вращения являются изображением эквивалентной пары атомов, связанных осью симметрии, в одном из атомов этой пары, тогда как инверсионные пики будут изображением той же пары в одном из атомов инвертированной пары. Поскольку вращательные и ин-

версионные пики являются изображениями одной и той же пары атомов, то их можно разыскать соответствующим использованием выделяющей изображение функции, например функции минимализации¹.

Рассмотрим порознь случаи, когда нам известна пространственная группа и когда она неизвестна. Если пространственная группа известна, то мы заранее знаем трансляционную компоненту плоскости скользящего отражения. Допустим, что она равна нулю (фиг. 156, а). Тогда для разыскания инверсионного пика, в соответствии с фиг. 156, б, мы нулевой уровень ($z = 0$) патернсоновской функции поочередно (наложением) сравниваем со всеми другими уровнями z этой функции. Поскольку вращательные пики имеют двойной вес, то для приведения весов этих пиков к весам инверсионных пиков изолинии на карте нулевого уровня следует провести через вдвое большие интервалы². Затем на приготовленную таким образом карту $z = 0$ поочередно накладываются карты всех других уровней z и каждый раз вычерчиваются изолинии функции минимализации. Функция минимализации в этом случае будет выделять просто общие части уровней 0 и z . Если симметрия установлена правильно, то для каждой центросимметричной пары атомов на некотором уровне z эта функция минимализации должна выделить соответствующую пару пиков. Это и будут инверсионные пики данной пары атомов.

В том случае, когда вместо поворотной двойной оси имеется двойная винтовая ось, при построении функции минимализации вместо нулевого берется уровень $z = \frac{1}{2}$, который сравнивается (наложением) со всеми другими уровнями z . Если вместо зеркальной плоскости мы имеем дело с плоскостью скользящего отражения, то карту с пиками вращения (уровней 0 или $\frac{1}{2}$ в зависимости от характера оси) следует сначала сместить на трансляцию, равную компоненте скольжения, и только после этого строить карты функции минимализации для всего набора уровней.

В случае когда симметрия неизвестна, мы имеем возможность определить ее, испытав все четыре мыслимых варианта. Тот набор карт функции минимализации, который выявит изображения инверсионных пиков, вместе с тем определит и все элементы симметрии, сочетание которых, будучи соответственно записано, зафиксирует неизвестную заранее пространственную группу.

¹ Это будет только частное, побочное использование функции минимализации, для которой в общем случае ставится задача разыскания структуры (ее проекции) целиком. Эту возможность использования функции минимализации для решения только вспомогательной задачи нужно иметь в виду при чтении как следующих строк, так и описания деталей расшифровки структуры коусита. — Прим. ред.

² При этом необходимо, чтобы нулевая изолиния патернсоновской карты не была произвольной величиной, что обычно имеет место при построении синтеза без учета члена F_{000} . В соответствии с этим прежде всего следует найти действительный нуль (например, принять за нуль дно самой глубокой на синтезе впадины), чтобы при этом не сделать большой ошибки, приходится иметь в виду влияние образа ряда, который создает вокруг сильных максимумов кольцевые провалы) и проводить изолинии в соответствии с этим нулем.

Доказательством того, что максимум на такой карте является инверсионным пиком, а не случайной особенностью карты, будет служить наличие спутника отражения, единственная неспециальная z -координата которого в соответствии с фиг. 156, б—159, б особенно просто связана с z -координатой инверсионного пика.

ПРИМЕРЫ РАСШИФРОВКИ ТРЕХМЕРНЫХ ПАТЕРСОНОВСКИХ ФУНКЦИЙ

До сих пор мы можем указать лишь небольшое число кристаллических структур, которые были решены в результате расшифровки трехмерных патерсоновских синтезов при помощи функций, выделяющих изображение. Соответствующие работы перечислены в списке литературы [1—6]. В нем не приведены расшифровки по методу «сходящихся векторов», поскольку последний лишь качественно использует зачатки теории изображений.

Остальная часть настоящей главы посвящена краткому изложению применения выделяющих изображение методов при решении двух кристаллических структур по трехмерным функциям Патерсона. Эти примеры из ведущихся в лаборатории автора анализов послужат для читателя практическими иллюстрациями методов, которые были разработаны в предыдущей теоретической части главы.

Солянокислый диглицин [3]. Кристаллы этого соединения $2(C_2H_5O_2N) \cdot HCl$ характеризуются ромбической симметрией с пространственной группой $P2_12_12_1$. Параметры элементарной ячейки следующие:

$$a = 8,15 \text{ \AA},$$

$$b = 18,03 \text{ \AA},$$

$$c = 5,34 \text{ \AA},$$

$$Z = 4 \text{ молекулы } 2(C_2H_5O_2N) \cdot HCl.$$

Так как в пространственной группе $P2_12_12_1$ нет частных положений и все атомы должны быть в общих положениях, то молекулу $2(C_2H_5O_2N) \cdot HCl$ можно считать асимметричной единицей, которая содержит 22 атома: 4C, 4O, 2N, 11H и 1Cl. Из отношения атомного номера Cl к сумме номеров остальных атомов, равного $17/81 = 0,21$, следует, что вклад атома Cl не будет преобладающим в фазах достаточно большого числа рефлексов, и потому Cl нельзя использовать в качестве «тяжелого атома» для определения фаз. Тем не менее Cl достаточно тяжел, чтобы локализовать его по сильным пикам патерсоновской функции.

Таким образом, в случае солянокислого диглицина мы имеем двинный центра симметрии кристалл, в котором изображающие точки

можно легко определить. Анализ этой кристаллической структуры является хорошим примером использования нецентросимметричной выделяющей изображение функции с последующим исключением нежелательного энантиоморфного решения.

Трехмерная патерсоновская функция вычислялась по сечениям, перпендикулярным к самой длинной трансляции ячейки, т. е. по $P(x, y, z)$. Вдоль оси b сечения отстояли друг от друга на одинаковые интервалы, равные $b/50$. В соответствии с табл. 29 векторная система кристаллов с пространственной группой $P2_12_12_1$ характеризуется симметрией $P\ 2/m\ 2/m\ 2/m$. Поскольку в этой пространственной группе 8 операций симметрии, то асимметричная часть ячейки составляет $1/8$ ее объема. Следовательно, в векторном пространстве кристалла асимметричной единицей будет остаток с размерами $a/2 \times b/2 \times c/2$. Это означает, что при выбранном нами интервале сечений, кроме нулевого, достаточно иметь еще 25 сечений общего положения для y от $1/50$ до $25/50$.

В качестве изображающих точек естественно взять наиболее сильные пики, которые соответствуют атомам Cl, на чем мы далее остановимся более детально. При данной пространственной группе (без центра симметрии и с одними винтовыми осями) веса всех патерсоновских пиков будут двойными и ожидаемые величины этих весов у различных пиков, которые участвуют в изображениях, создаваемых атомом Cl, характеризуются следующими значениями:

$$\text{Cl} - \text{Cl}: \quad 2(17 \times 17) = 578,$$

$$\text{Cl} - \text{O}: \quad 2(17 \times 8) = 272,$$

$$\text{Cl} - \text{N}: \quad 2(17 \times 7) = 238,$$

$$\text{Cl} - \text{C}: \quad 2(17 \times 6) = 204.$$

После приведения функции Патерсона к абсолютной шкале на ней были обнаружены три нетривиальных пика с высотами 360, 345 и 470, которые можно было считать достаточно близкими к 578.

В пространственной группе $P2_12_12_1$ операциями трех двойных винтовых осей произвольно выбранная точка размножается в четверку из связанных этими осями точек. Если на патерсоновских картах удастся разыскать пики, которые связаны операциями симметрии, присущими кристаллу, то в качестве выделяющего изображение полидра можно взять четверку симметрично эквивалентных атомов. Это обычно легко осуществить, если атомы одной системы несколько тяжелее, чем все остальные. В случае солянокислого диглицерина патерсоновские пики, соответствующие векторам между связанными симметрией атомами Cl, выделялись без особого труда. Их координаты приведены в табл. 31.

Таблица 31

Координаты пинов Cl—Cl в $P(xyz)$ солянокислого диглицина

		x	y	z
Вектор начального пина	0	0	0
Вектор между атомами	a	$\frac{1}{2}$	0,432	0,350
Cl—Cl, связанными	b	0,160	$\frac{1}{2}$	0,850
осью 2_1 , параллельной трансляции	c	0,660	-0,068	$\frac{1}{2}$

Поскольку одну и ту же систему патерсоновских пинов можно интерпретировать как созданную либо левой, либо правой конфигурациями эквивалентных атомов, необходимо сделать выбор между этими двумя возможностями. Для солянокислого диглицина эти возможности интерпретации патерсоновских максимумов сводятся к следующим двум энантиоморфным расположениям атомов Cl в кристалле (табл. 32).

Таблица 32

	x	y	z	x	y	z
Исходный атом	0,420	0,034	-0,175	-0,420	-0,034	0,175
Атом, связанный	$\left. \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right\}$	0,920	0,466	0,175	-0,920	-0,466
осью 2_1 , параллельной трансляции		0,580	0,534	0,675	-0,580	-0,534
		0,080	-0,034	0,325	-0,080	0,034

Общие положения в группе $P2_12_12_1$ четырехкратные; следовательно, и максимальный возможный ранг функции минимализации, основанной на четверке эквивалентных атомов, также равен четырем. Как вытекает из предыдущего раздела, функцию максимального ранга M_4 можно получить путем минимализации трех функций M_2 в соответствии со следующей формулой:

$$1,2,3M_4 = M(1M_2, 2M_2, 3M_2). \quad (13.3)$$

Чтобы показать, как в таком случае практически строится M_4 , образуем три функции M_2 , беря за основу для каждой такой функции поочередно один из трех векторов Cl—Cl, приведенных в табл. 31. Так, в частности, для построения функции M_2 на основе вектора между атомами Cl, которые связаны осью 2_1 , параллельной a , сравниваем

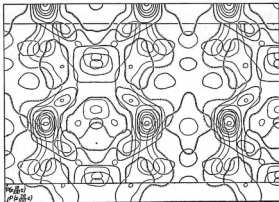
(и оставляем минимальные) значения патерсоновской функции, разделенные вектором $\frac{1}{2}$; 0,432; 0,350. Поскольку синтез Патерсона вычислен у нас в виде набора карт, которые перпендикулярны к b и отстоят одна от другой на равные интервалы $y = 0,02$, то сравнение приходится проводить по картам с разностью уровней y , отличающейся от 0,432, а именно 0,44. Таким образом, сравнению подлежат следующие уровни:

Первый уровень		Второй уровень	
$y = 0,00$	c	$y = 0,44$	
0,02	c	0,46	
0,04	c	0,48	
0,06	c	0,50	
0,08	c	0,52	За счет симметрии $P(y/x)$ эти два уровня не минимизируются
0,10	c	0,54	
			0,48
			0,46

Для каждой записанной пары карт сравнение величин патерсоновской функции следует производить в точках, x, z -координаты которых отличаются на $\frac{1}{2}$, 0,350 (см. вторую строку табл. 31). Это делается весьма просто, если сместить вторую карту параллельно себе так, чтобы ее точка с координатами $\frac{1}{2}$, 0,350 оказалась над началом первой карты, и наложенные таким образом карты минимизировать по совпавшим точкам.

Графические иллюстрации этого приема даны на фиг. 160 и 161. На фиг. 160 изображена пара выполненных в изолиниях уровней патерсоновской функции, которые наложены друг на друга со смещением по x и z , соответствующим компонентам вектора $C1-C1$. В результате минимализации каждой пары наложенных карт получается один уровень функции M_2 , который на фиг. 161, a показан в изолиниях. Если таким же образом выполнить минимализацию для всех других уровней, то мы получим набор уровней, которые составят пространственную «карту» функции M_2 , соответствующую данному вектору $C1-C1$. Аналогично используются два других вектора $C1-C1$, записанные в табл. 31, и строятся еще две функции M_2 , по одному уровню которых изображено на фиг. 161, b и c .

Наконец, комбинируя соответствующим образом все три функции M_2 , получаем требующуюся функцию M_4 . Практический способ выполнения этого последнего этапа сводится к вычерчиванию минимальных изолиний по суперпозиции трех карт, представляющих один и тот же уровень трех функций M_2 . Результат подобной минимализации для одного из уровней схематически изображен на фиг. 161, z . Полный набор таких уровней является графическим представлением функции M_4 . Как указывалось выше, эта функция в случае сложного диглицина имеет максимальный возможный ранг n , следовательно, дает лучшее из возможных приближений к функции электронной плотности $\rho(x, y, z)$.

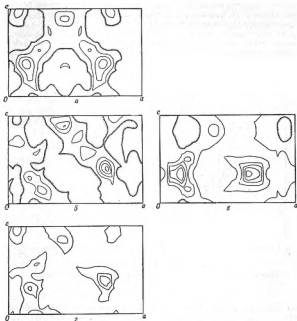


Фиг. 160. Структура солянокислого дигидрата.

Наложение двух паттернованных карт $P\left(x \frac{18}{100} z\right)$ и $P\left(x \frac{26}{100} z\right)$.

По Хану и Боксгеру [5].

Отметим одно интересное обстоятельство, которое возникает в результате построения функции M_2 на основе вектора между двумя атомами, связанными отличной от центра инверсии операцией симметрии. Элементарным следствием теории векторных систем является то, что из-за присущей самому отрезку центросимметричности решение, основанное на изображении отрезка, всегда обладает центром симметрии. Поэтому если сам кристалл лишен центра симметрии, то к симметрии электронной плотности, когда последняя аппроксимируется функцией M_2 , автоматически добавится центр симметрии. В пространственной группе $P2_12_12_1$ нет центра симметрии, но в соответствии со сделанным замечанием на наших функциях M_2 будет присутствовать ложный центр, который расположен на оси 2_1 (а, кроме того, в качестве произведения центра симметрии и оси 2_1 на серединах расстояния между центрами будут проходить также перпендикулярные оси ложные зеркальные плоскости). Однако при комбинировании двух или большего числа функций M_2 сам процесс минимализации исключает ложные элементы симметрии. Это является еще одним аргументом, доказывающим преимущества функции минимализации в сравнении с функциями суммы или произведения, которые сохраняют ложную энантиоморфную структуру (возможно, с уменьшенным весом). При комбинировании выделяющих



Фиг. 161. Структура соленоидного диполя.

a — карта функции минимализации M_1 , вычисленной по фиг. 160; b — карта функции минимализации M_2 , полученной на основании второй изображенной точки; c — карта функции минимализации M_3 , полученной на основании третьей изображенной точки; c — карта функции минимализации M_3 , которая является результатом комбинирования карт, изображенных на фиг. 161, a — b .

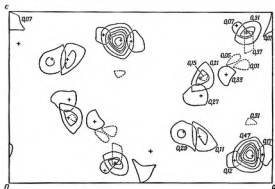
По Хану и Бюргеру [9].

изображение функций следует обратить особое внимание на то, чтобы на всех картах было выбрано одно и то же начало.

Выполнив минимализацию по всем предусмотренным схемой комбинациям уровней, мы получаем набор карт, которые дают нам значения функции M_1 во всех сечениях, соответствующих интервалам деления оси b . Результат будет наиболее наглядным, если спроектировать максимальные сечения всех пиков на одну карту, как это показано на фиг. 162. Эта проекция представляет максимумы функции M_1 .

располагающиеся в половине элементарной ячейки кристалла. Максимумы второй половины выводятся с помощью винтовых поворотов вокруг осей, параллельных b .

Отождествление пиков фиг. 162 с атомами структуры можно выполнить на основании следующего анализа. Сильные пики, которые имеют по шесть изолиний, несомненно, соответствуют атомам Cl,



Фиг. 162. Структура пиролизного графита.

Проекция на одну плоскость центральных областей пиков со всех уровней функции M_z .
По Халу и Боргеру [3].

на основании которых строилась функция минимизации. Следующие по силе пики представлены на проекции двойными контурами. Таких пиков пять, и их, очевидно, нужно отождествить с наиболее тяжелыми после атомов галогена элементами, а именно с кислородом и азотом. Остаются десять пиков, представленных только одиночными изолиниями. По этим пикам мы должны разместить второй атом N и четыре атома C. Пять пиков оказываются излишними, но некоторые из них можно исключить, если учесть минимальные пределы для межатомных расстояний. Пик прямоугольной формы на уровне 0,37 слишком близко расположен от более сильного округлого максимума, отмеченного на уровне 0,31 двумя изолиниями, и действительно расстояние между их центрами составляет примерно 1,08 Å. Поскольку это расстояние короче, чем любое из ожидаемых в органической структуре межатомных расстояний, то менее сильный пик неправильной формы на уровне 0,37 исключаем. Подобные соображения исключают и пик на уровне 0,15. Два пика каплевидной формы,

расположенных на уровнях 0,01 и 0,05, также слишком близки друг к другу и не могут представлять двух разных атомов; следовательно, один из этих пиков должен быть исключен. Таким образом, с помощью функции Патерсона и элементарных сведений об атомных радиусах исключаются все лишние пики, кроме двух. В заключение, согласно известную из химии форму молекулы глицина с оставленными пиками, исключаем самые слабые максимумы, а именно один на уровне 0,31 и второй на уровне 0,01 или 0,05 (только один из них мог бы представлять атом).

Уточнение структуры снизило фактор расходимости до $R = 13\%$. Исходные значения координат, снятые с карт функции минимизации, и изменения этих координат в результате уточнения структуры приведены в табл. 33.

Таблица 33

Координаты атомов в структуре силиконокислого глицина

Атомы	Из M_2 (уг)			Изменения координат в результате уточнения		
	x	y	z	Δx	Δy	Δz
Si	0,420	0,034	0,834	0,005	0,000	0,003
C ₁	0,355	0,38	0,860	0,001	0,002	0,002
C ₂	0,375	0,43	0,087	-0,011	0,005	-0,012
C ₃	0,718	0,27	0,531	0,009	0,003	-0,016
C ₄	0,323	0,17	0,359	0,000	-0,003	0,005
N ₁	0,515	0,43	0,072	0,020	0,005	0,112
N ₂	0,410	0,19	0,110	-0,009	0,002	0,008
O ₁	0,730	0,11	0,262	-0,009	0,002	0,010
O ₂	0,481	0,33	0,830	-0,019	0,004	-0,004
O ₃	0,723	0,21	0,628	-0,003	0,001	-0,010
O ₄	0,668	0,29	0,296	-0,006	-0,001	0,004

Коунг [6]. Это уплотненная модификация кремнезема, которая получается при высоких давлениях и температурах. Кристаллы моноклинные, пространственная группа $B2/b$, параметры элементарной ячейки следующие:

$$\begin{array}{l} \text{Первоначальная} \\ \text{установка}^1 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = 7,17 \text{ \AA}, \\ b = 7,17 \text{ \AA}, \\ c = 12,38 \text{ \AA}, \end{array} \right. \quad \gamma = 120,0^\circ. \\ Z \approx 16 \text{ SiO}_2$$

¹ Размеры указывают на весьма значительную псевдогексагональность, которая, однако, исчезает при сравнении интенсивностей. В связи с этой псевдогексагональностью одинаково хороши три моноклинные установки, и Бюргер оставляет ту, которая была принята первоначально. — Прим. ред.

Поскольку атомы (ионы) Si и O содержат примерно равные количества электронов, то коусит является примером кристалла, в котором все атомы имеют почти одинаковый вес. В симметрию этой модификации SiO_2 входят повороты, отражения и инверсии, так что при разыскании инверсионных пиков можно опираться, как показано в предыдущем разделе, на обычную корреляцию между изображениями, соответствующими пикам вращения и пикам инверсии.

Трехмерная функция Патерсона была рассчитана в виде набора сечений $P(xyz)$, перпендикулярных к самой длинной оси ячейки. По оси z эти сечения считались через интервалы в $c/60$. Поскольку ячейка центрирована по грани B , то всю патерсоновскую функцию можно представить уровнями от 0 до $c/4$, т. е. всего 16 сечениями.

Если предположить, что атомы Si и O этой модификации SiO_2 ионизированы наполовину, то числа электронов у них будут 12 в Si^{++} и 9 в O^- , и соответственно этому ожидаемые веса пиков должны быть:

Для связанных центром симметрии атомов	Si—Si:	$12 \times 12 = 144$,
	O—O:	$9 \times 9 = 81$;
Для несвязанных центром симметрии атомов	2Si—Si:	$= 288$,
	2O—O:	$= 162$,
	2Si—O:	$2(12 \times 9) = 216$;

$$\text{Начальный пик } \sum Z_i^2 = 8(12 \times 12) + 16(9 \times 9) = 1152 + 1296 = 2448 \text{ на примитивную ячейку.}$$

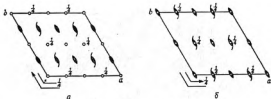
На основании этих величин определяются ожидаемые отношения весов различных патерсоновских пиков к начальному максимуму:

Для инверсионных (единичных) пиков	Si—Si:	$\frac{144}{2448}$,
	O—O:	$\frac{81}{2448}$;
Для (сдвоенных) пиков вращения, пиков отра- жения и несимметрич- ных пиков	Si—Si:	$\frac{288}{2448}$,
	O—O:	$\frac{162}{2448}$;
Для несимметричных (сдвоенных) пиков	Si—O:	$\frac{216}{2448}$.

Величины всех этих отношений сравнимы между собой.

Первый шаг анализа структуры состоит в разыскании инверсионных пиков. На фиг. 163 приведены пространственная группа кристалла $R\bar{2}/b$ и группа его векторной системы $R\bar{2}/m$. Так как в группу $R\bar{2}/b$ входят и чисто поворотные оси и винтовые, а также два сорта плоскостей скользящего отражения, то в ней имеют место те соотношения между элементами симметрии, которые были представлены нами ранее на фиг. 158 и 159. Поскольку поворотная ось при взаимодей-

ствии с косой трансляцией (центрировка B) порождает производную винтовую ось, то можно ограничиться рассмотрением только одной из двух схем. Так как поворотная ось плюс плоскость скользящего отражения (см. фиг. 158) создают более простые соотношения, то мы будем исходить именно из этого сочетания. Соответствующие корреляционные функции минимизации для разыскания пиков инверсии строим, исходя из патерсоновского сечения нулевого уровня $P(x, y, 0)$ с началом, сдвинутым на $b/2$. На это сечение накладываются поочередно все остальные вышележащие сечения $P(x, y, z)$ независимой



Фиг. 163. Структура коусита.

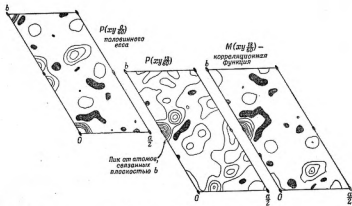
a — пространственная группа $B 2/b$ для данного кристалла; b — пространственная группа $B 2/m$ для патерсоновской функции.

По Зоттан и Боргеру [6].

области ячейки кристаллической структуры. Такому наложению подвергаются все уровни от $z = 0$ до $z = 1/2$ (или от $z = -1/4$ до $z = +1/4$). Пример локализации инверсионных пиков показан на фиг. 164. Всего этим методом найдено шесть пар пиков с соответствующими им спутниками отражения. Таким образом, в нашем распоряжении оказалось шесть кандидатов в инверсионные пики.

Проверка каждого из этих кандидатов осуществлялась по сечению электронной плотности, в котором должен был находиться один из атомов centrosymmetricheskoy пары, ответственной за происхождение данного инверсионного пика. Карта электронной плотности с ожидаемыми на ней атомами аппроксимировалась подходящим уровнем функции M_z , который строился путем комбинирования двух соответствующих патерсоновских сечений. Таким образом были приготовлены шесть карт M_z , каждая на основании одного из кандидатов в инверсионные пики. Из этих шести карт четыре оказались очень сходными уже с первого взгляда, тогда как оставшиеся две карты отличались и друг от друга и от четырех первых. Исходя из этого, в качестве инверсионных пиков были оставлены четыре максимума, которые дали в результате минимизации сходные карты M_z , и два кандидата были отвергнуты.

Из оставленных четырех пиков два приводили к сильным картам M_z , а два — к слабым. На независимую часть ячейки приходится



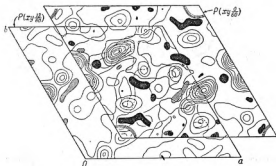
Ф и г. 164. Структура квазисета.

Построение карты корреляционной функции минимальности, которая анализирует инвариантные пикс.
По Волган и Бюргеру [6].

всего два атома Si, и так как атомы Si компактнее атомов O, то естественно было связать две более сильные карты с инверсионными пиками Si, а более слабые — с двумя из нескольких инверсионных пиков O.

Оба пика, дававшие более сильные карты M_2 , были использованы в качестве изображающих точек для построения двух полных наборов карт функции $M_2(xy)$. Фиг. 165 иллюстрирует, как из двух соответствующих патерсоновских сечений образуется один из уровней карты M_2 .

На всех сечениях функции M_2 можно увидеть удовлетворительное подтверждение нормальных к этим сечениям двойных поворотных

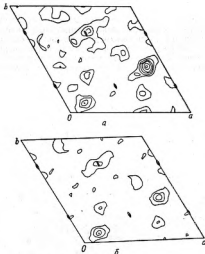


Фиг. 165. Структура юнита.

Наклонные двух осевых патерсоновской функции $P(xy, \frac{13}{20}) = P(xy, \frac{9}{20})$.

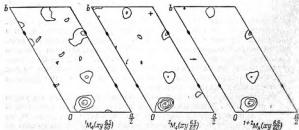
осей, которые прокалывают сечения в указанных на фиг. 166, а точках. Каждое полученное сечение можно повернуть вокруг двойной оси и после этого провести минимализацию совмещенных исходного сечения и его преобразованного симметрией двойника, что даст функцию M_4 , одно сечение которой показано на фиг. 166, б. Так как на примитивную ячейку приходится всего четыре операции симметрии, то для одной четверки эквивалентных атомов этот четвертый ранг функции минимализации является предельным.

Исходя из двух различных инверсионных пиков, были получены две функции M_4 . Поскольку обе они имеют примерно одинаковый вес, а в асимметричной области ячейки находятся два атома Si, то естественно предположить, что обе наши функции M_4 построены на основании инверсионных пиков кремния, и поэтому их можно комбинировать друг с другом, не изменяя весового масштаба. На фиг. 167 приведены исходные и конечная диаграммы для одного из уровней.



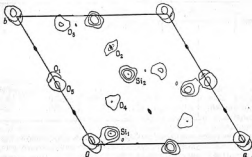
Ф и г. 166. Структура квазисета.

a — сечение функции минимизации $M_a(xy, \frac{6}{10})$, полученное из фиг. 163; b — сечение функции минимизации $M_b(xy, \frac{6}{10})$ — результирующая координированная сечения из фиг. 166, a и его попараллельно, полученная действием 2-ой оси.



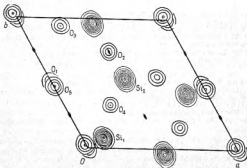
Ф и г. 167. Структура квазисета.

Координированное сечение двух функций минимизации типа M_a и образование сечения функции минимизации M_{a+b} .



Ф и г. 168. Структура коусита.

Проекция на плоскость (001) изотральных сечений линий, найденных на различных уровнях функции координатизации $N_d(r)$.
По Золтан и Кооперу [6].



Ф и г. 169. Структура коусита.

Проекция на плоскость (001) изотральных сечений линий, расположенных на различных уровнях функции координатизации $N_d(r)$.
По Золтан и Кооперу [6].

Таблица 34

Координаты атомов в структуре коусита

Атомы	Из $M_0(xyz)$			Изменения координат в результате уточнения структуры		
	x	y	z	Δx	Δy	Δz
Si ₁	0,16	0,08	0,11	-0,020	-0,006	-0,002
Si ₂	0,51	0,53	0,16	-0,003	0,009	-0,002
O ₁	0	0	0	0	0	0
O ₂	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0,11	0	0	0,007
O ₃	0,27	0,92	0,13	-0,001	0,021	-0,004
O ₄	0,30	0,32	0,11	0,008	0,009	-0,007
O ₅	0,01	0,47	0,22	0,002	0,003	-0,008

В итоге мы пришли к функции $M_0(xyz)$. На ней присутствует как раз то число максимумов, которое соответствует числу атомов в структуре. Фиг. 168 представляет проекцию функции $M_0(xyz)$ на плоскость (001).

Координаты атомов, определенные по M_0 , приведены в табл. 34. Для сравнения карты M_0 с уточненной до $R = 17\%$ структурой последняя воспроизведена на фиг. 169. Изменения координат атомов в результате уточнения структуры даны в той же табл. 34.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robinson K., Acta Cryst., 7, 494 (1954).
The determination of the crystal structure of $\text{Ni}_3\text{Mn}_{11}\text{Al}_{20}$.
2. Franklin R. E., Gosling R. G., Acta Cryst., 8, 151 (1955).
The structure of sodium thymonucleate fibres. III. The three-dimensional Patterson function.
3. Hahn T., Buerger M. J., Zs. Krist., 108, 419 (1957).
The crystal structure of diglycine hydrochloride, $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}) \cdot \text{HCl}$.
4. Nilizeki N., Buerger M. J., Zs. Krist., 109, 129 (1957).
The crystal structure of livingstonite, HgSb_4S_6 .
5. Doyne T., Pepinsky R., Acta Cryst., 10, 438 (1957).
Cyclic configuration of the aspartate ion in the crystal structure of zinc, cobaltous and nickelous aspartate trihydrate.
6. Zoltai T., Buerger M. J., Zs. Krist., 111 (1958).
The crystal structure of coesite, the dense form of silica.
7. Buerger M. J., Elementary crystallography, New York, 1956, p. 296.

СУБСТРУКТУРЫ

Взаимное наложение пиков на патерсоновских картах — это та характерная особенность последних, которая существенно увеличивает трудность их расшифровки. Действительно, если бы этих наложений не было, то патерсоновская карта была бы подобна несколько размазанной векторной системе из дискретных точек и могла быть разрешена с помощью простых методов, разработанных для расшифровки векторных систем из дискретных точек. Но патерсоновские карты обычно имеют много сложных (перекрывающихся) пиков, и это перекрывание становится особо выраженным, если кристалл обладает *субструктурой*. Субструктура — новое понятие, которое мы разбираем в следующем разделе. До самого недавнего времени решение (прямыми методами) кристаллической структуры с субструктурой считалось безнадежным делом, но мы покажем в этой главе, что все же и для структуры с субструктурой возможно достаточно уверенное решение стандартными методами.

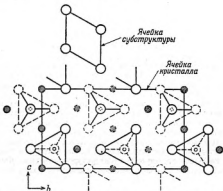
ПРИРОДА СУБСТРУКТУР

Существует интересный класс кристаллов со структурой, которую можно описать как complication, усложнение более простой структуры, а именно *субструктуры*. В подобном кристалле узор из атомов в целом сложный, и в то же время определенная часть атомов создает узор со значительно упрощенной геометрией. Не пытаясь дать формального определения, мы скажем, что именно эту часть структуры с более простым узором будем называть субструктурой.

Хорошо известные примеры субструктур мы имеем в кристаллах, для которых характерна плотнейшая упаковка из входящих в них более крупных атомов. Так, например, в оливине Mg_2SiO_4 кислородные атомы расположены по закону, весьма близкому к плотнейшей гексагональной упаковке (фиг. 170), в которой атомы кремния занимают часть тетраэдрических пустот между атомами O, а атомы магния — часть октаэдрических пустот. Вся структура, ее узор, характеризуется большой ячейкой и сравнительно низкой симметрией, но кислородные атомы, взятые сами по себе, уложены по простому мотиву с небольшой ячейкой и высокой симметрией. Кислородные атомы создают в структуре оливина субструктуру.

Другим примером структуры, основывающейся на плотнейшей упаковке кислородных атомов, является шпинель Al_2MgO_4 (фиг. 171),

в которой упаковки атомов O плотнейшая кубическая, с атомами Al в октаэдрических пустотах и атомами Mg в тетраэдрических. Вся структура характеризуется крупной кубической ячейкой с ребром $a = 8,09 \text{ \AA}$; взятые же сами по себе атомы O уложены в этом узоре в виде субструктуры также с кубической ячейкой, но ребро последней равно лишь половине ребра полной ячейки.



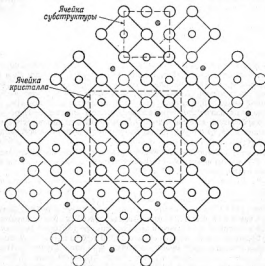
Фиг. 170. Расположение атомов в структуре оливины, Mg_2SiO_4 .

Большими кружками отмечены полновесные атомы O, маленькими контурными — атомы Mg. Атомы Si находятся в центре тетраэдров. Атомы O, образуют субструктуру с ячейкой, меньшей, чем ячейка структуры в целом.

Соотношение между симметрией субструктуры и симметрией целого чрезвычайно любопытно и составляет предмет теории производных структур [1], на которой мы, к сожалению, не можем здесь остановиться. Будет достаточно указать, что симметрия всего мотива является подгруппой симметрии субструктуры и что плотность симметрических операций во всем структурном мотиве является делителем плотности симметрических операций в субструктуре.

Формальное определение субструктуры мы откладываем до следующего раздела, а пока считаем, что читателю сообщено достаточно, чтобы ввести некоторые неформальные представления. Если для кристалла характерна субструктура, то это значит, что, хотя его атомный мотив относительно сложен, однако он строится на усложнении более простого мотива. Этот более простой мотив, как сказано, мы будем называть *субструктурой*, тогда как набор атомов, осуществляющий усложнение мотива, мы назовем *дополняющей структурой*.

В простейших примерах субструктура — это узор из атомов со сравнительно небольшой ячейкой, тогда как дополняющая структура составляет еще один набор атомов, который прибавляется к субструктуре таким образом, что вся структура основывается на ячейке, объем



Фиг. 171. Расположение атомов в структуре шпинеля, Al_2MgO_4 .

Большие кружки — атомы O, составляющие субструктуру с ячейкой меньших размеров. Средние по величине кружки — атомы Al, малюшие заштрихованные кружки — атомы Mg. Структуру составляют два набора полых остовов AlO_4 , которые перекрещиваются под прямым углом. Атомы Mg находятся среди атомов O в тетраэдрах, которые создаются при взаимном перекрещивании полых AlO_4 из двух уровней.

которой будет кратным объему субструктурной ячейки (в обоих случаях мы выбираем примитивные ячейки). Ячейка полной структуры, таким образом, находится в таком же отношении к ячейке субструктуры, как сверхструктура к основной. Субструктуру и сверхструктуру обычно можно связать в такую схему:

$$\begin{aligned} \text{Субструктура} + \text{Дополняющая структура} &= \text{Полная структура} = \\ &= \text{Сверхструктура.} \end{aligned} \quad (14.1)$$

В двух приведенных простых случаях кратная ячейка, можно сказать,

создается добавлением атомов к более простой структуре. Но очевидно, что кратная структура может создаваться и в результате периодических пропусков атомов в более простой структуре или же в результате сочетания добавлений, пропусков и замещений.

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РЕШЕТКАМИ И СУБРЕШЕТКАМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ОБРАТНОМ ПРОСТРАНСТВАХ

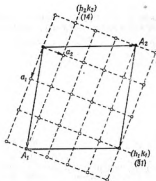
На фиг. 172 и 173 представлены геометрические соотношения между решетками, субрешетками и сверхрешетками в прямом и обратном пространствах. На фиг. 172 крупная ячейка с ребрами A_1 и A_2 представляет ячейку кристалла (полной структуры). «Внутри» структуры, описываемой этой ячейкой, мы видим субструктуру, ячейка которой имеет ребра a_1 и a_2 . Субъячейка является целой долей ($1/12$ по площади на нашей иллюстрации) ячейки всего кристалла. Наиболее часто субъячейки выделяются некоторыми рациональными системами плоскостей ($h_1 k_1$) и ($h_2 k_2$). На иллюстрации это будут соответственно (31) и (14).

На фиг. 173 изображены ячейки решеток, обратных к решеткам фиг. 172. Чтобы найти ребра ячейки, обратной к субъячейке $a_1 a_2$, достаточно найти трансляции, обратные к $d_{h_1 k_1}$ и $d_{h_2 k_2}$, а именно $[h_1 k_1]^*$ и $[h_2 k_2]^*$. Таким образом, ячейка, определяющаяся узлами обратной решетки $h_1 k_1$ и $h_2 k_2$, оказывается в обратном пространстве сверхъячейкой, соответствующей субъячейке в кристалле.

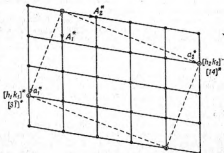
Фиг. 172 и 173 взаимно обратны и могут быть просто переставлены. Так, в частности, фиг. 172 можно рассматривать как обратную решетку, из которой можно вывести кристаллическую (прямую) решетку и ее субрешетку, изображенные на фиг. 173. В любом случае одна иллюстрация соответствует проекции ячейки кристалла (прямой), тогда как другая — фотографии нулевого уровня обратной решетки. Более крупная ячейка на одной иллюстрации подобна более мелкой ячейке на второй, но повернутой на 90° и обратно [3].

Рассмотрим простейший тип субструктуры, в которой атомы субструктуры размещены по узлам субрешетки. В таком случае эти атомы лежат как в плоскостях ($h_1 k_1$) и ($h_2 k_2$) (фиг. 172), так и вообще во всех рациональных плоскостях субрешетки. Тем самым они отражают в фазе для всех рефлексов субрешетки, и все отражения от этих плоскостей должны быть сильными, а точки по вершинам большой обратной ячейки на фиг. 173, т. е. пятна на рентгенограмме, — соответственно интенсивными.

Это дает нам в руки способ определять наличие субструктуры уже по внешнему виду фотографии обратной решетки, в частности по прецессионным рентгенограммам. Если на ней выступают сравнительно интенсивные пятна, в особенности в ближайшем соседстве с началом, и эти пятна располагаются по узлам (линиям) сверхрешетки, то можно предполагать в кристалле наличие субструктуры.



Ф и г. 172. Соотношение между решеткой и субрешеткой в кристаллическом пространстве.
По Бортеру [2].



Ф и г. 173. Соотношение между решеткой и субрешеткой в обратном пространстве.
По Бортеру [2].

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СТРУКТУРАМИ И СУБСТРУКТУРАМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ВЕКТОРНОМ ПРОСТРАНСТВАХ

Только что рассмотренные соотношения в обратном пространстве находят свое отражение в векторном пространстве. Пусть, как и в предыдущем разделе, мы имеем субструктуру, атомы которой сосредоточены в точках субрешетки (см. фиг. 172). Тогда к векторам между атомами субструктуры будут относиться векторы, соединяющие начало с каждым узлом субрешетки, плюс подобный же пучок векторов, исходящий из каждой точки субструктуры в пределах кристаллической ячейки $A_1 A_2$. В примере, данном на фиг. 172, в ячейке имеется 12 точек субрешетки, и, следовательно, каждый из только что охарактеризованных векторов имеет 12-кратный вес. В соответствии с этим субструктурные пики являются наиболее выделяющимися на патерсоновской карте кристалла с субструктурой.

Почти всегда примитивная ячейка структуры в целом является кратной, в частности n -кратной по отношению к примитивной ячейке субструктуры. В гл. 8 было показано, что ячейка векторной системы остается той же, что и ячейка основной системы, и, таким образом, ячейка векторной системы для всей структуры состоит из n ячеек векторной системы субструктуры. Это обозначает, что в патерсоновской ячейке исходной структуры мы обнаружим n интенсивных начальных пиков в n патерсоновских ячейках субструктуры. Из этих начал только одно совпадает с началом большой ячейки, а прочие $n - 1$ распределяются в узлах субрешетки, накладывающейся на большую патерсоновскую ячейку структуры в целом. Таким образом, для кристалла с субструктурой наиболее характерной особенностью патерсоновской карты обычно бывает набор интенсивных пиков, выделяющих решетку субструктуры.

Обратно, наличие сетки из приблизительно одинаковых пиков, выделяющих на патерсоновской карте субрешетку (сетку), говорит в пользу существования субструктуры, характеризующейся такой субрешеткой. Так, например, если мы в патерсоновской ячейке увидим систему интенсивных пиков, характерных для кубической гранецентрированной решетки с соответствующей трансляцией, то это будет аргументом в пользу предположения, что в кристалле имеется субструктура из атомов, уложенных по закону плотнейшей кубической упаковки, причем это, вероятно, крупные электроотрицательные атомы, в частности атомы O или атомы S.

Удобно представить себе совокупность атомов, составляющих кристалл в целом, разбитой на группу субструктурных атомов плюс группа атомов дополняющей структуры. В соответствии с этим в векторной системе всего кристалла (всей совокупности векторных точек) мы будем различать три группы точек: а) векторную систему точек, определяющуюся субструктурой, б) векторную систему точек, определяющуюся только одними атомами дополняющей структуры, в) группу точек, создаваемых векторами между атомами субструктуры и атомами дополняющей структуры. Векторная группа «в» состоит из

изображений субструктуры в ее собственных различных точках; периоды этой группы равны периодам субструктуры. Векторная группа «б» составлена изображениями дополняющей структуры в ее собственных различных точках; периоды этой группы равны периодам дополняющей структуры. Векторная группа «в» составлена изображениями дополняющей структуры в атомах субструктуры, периоды этой группы равны периодам субструктуры.

Это различие в периодах даст нам в руки способ выделить группу векторов (соответствующих пиков), созданных дополняющей структурой. Для этого строим функцию минимализации по n точкам (пикам) субрешетки всей патерсоновской функции. Такая функция минимализации аппроксимирует (ее значения больше или равны) патерсоновскую функцию субструктуры плюс к этому на ней будут патерсоновские пики от пар атомов, из которых один принадлежит субструктуре, а второй — дополняющей структуре. После вычитания этой функции минимализации из полной патерсоновской функции мы будем иметь патерсоновскую функцию для одной дополняющей структуры:

$$P(x_H) - M_n(x_H) = \text{pat}P(x_H). \quad (14.2)$$

Поскольку субструктура обычно расшифровывается относительно легко, то (14.2) оказывается весьма полезным для расшифровки структуры в целом.

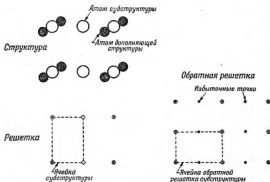
ЧАСТИЧНЫЕ СИНТЕЗЫ ФУРЬЕ

Здесь мы переходим к практическим приемам решения патерсоновской функции, получаемой для кристаллов с субструктурами. Предварительно необходимо дать точные определения ряда терминов, которые до сих пор использовались с недостаточной строгостью.

Определения. Термины «субструктура» и «дополняющая структура» в дальнейшем будут пониматься более формально и использоваться только для расшифровки структуры кристалла. С этой ограниченной точки зрения мы *определим субструктуру как ту часть электронной плотности, которая подчиняется, соответствует субструктурным периодам; дополняющая структура — это та часть электронной плотности, которая не подчиняется, не соответствует периодам субструктуры*. Это определение позволяет использовать в теории субструктур представления о нарушениях, о «возмущениях» в простых структурах. В нашем случае та часть электронной плотности, которая по-прежнему «занимает место» электронной плотности простейшей структуры, относится к субструктуре, тогда как та часть электронной плотности, которая определяет отклонение от электронной плотности субструктуры и не подчиняется ее периодичности, будет принадлежать к дополняющей структуре.

Выделение дополнительной структуры. По меньшей мере один из периодов идентичности в сверхструктуре является кратным от соответствующего периода субструктуры. Этот кратный период порождает дополнительные рефлексы, вообще говоря, более слабые и «лишние» по сравнению с рефлексами субструктуры (в частности, слабые слоевые линии между сильными слоевыми субструктуры на снимках вращения), которые целиком определяются сверхструктурой.

Чтобы показать, каким образом это положение может быть использовано, рассмотрим фурье-трансформацию сверхструктуры. Поскольку



Фиг. 174. Простой пример субструктуры.

По Бюргеру [1].

фурье-трансформации аддитивны, то трансформация сверхструктуры является суммой трансформаций субструктуры и дополнительной структуры. Трансформация субструктуры будет нулем всюду в обратной решетке, кроме тех ее узлов, которые соответствуют обратной решетке субструктуры. Трансформация дополнительной структуры равна нулю всюду, кроме узлов обратной решетки, которые соответствуют решетке дополнительной структуры, но это те же узлы, что и узлы всей сверхструктуры. Узлов обратной решетки, соответствующих дополнительной структуре, в n раз больше, чем узлов обратной решетки субструктуры, причем n является кратностью объема элементарной ячейки сверхструктуры по отношению к объему ячейки субструктуры. Простой пример для случая $n = 2$ мы даем на фиг. 174. В дальнейшем добавочные узлы в обратной решетке дополнительной структуры, которые не совпадают с узлами субструктуры, мы будем называть «избыточными узлами».

Фурье-трансформация дополняющей структуры и фурье-трансформация субструктуры отличны от нуля в узлах субструктуры (фиг. 174), в избыточных же узлах отлична от нуля только фурье-трансформация дополняющей структуры. Обратно, фурье-трансформация по избыточным узлам плюс фурье-трансформация той части веса субструктурных узлов, которая создается дополняющей структурой, дает нам эту дополняющую структуру. Возникает вопрос, что представляет собой фурье-трансформация по одним лишь избыточным узлам? Мы сейчас покажем, что это будет просто картина электронной плотности дополняющей структуры в измененном масштабе.

Чтобы убедиться в этом, обращаемся к фурье-трансформации от единственной (вне связи с прочими) элементарной ячейки дополняющей структуры. Эта трансформация является непрерывно изменяющейся функцией¹. Фурье-трансформация совокупности таких ячеек, размноженных решеткой, будет периодическим повторением фурье-трансформации элементарной ячейки, ее повторением в узлах обратной решетки дополняющей структуры. Если интервалы повторения выбраны произвольно, то результат будет тот же самый, но с иным весовым множителем.

Таким образом, мы можем прийти к дополняющей структуре независимым путем, исходя из избыточных узлов в обратной решетке. Если пропорция этих избыточных узлов по отношению к общему числу узлов будет $(n - 1)/n$, то фурье-трансформация этих избыточных узлов создаст электронную плотность дополняющей структуры с весовым множителем $(n - 1)/n$ по сравнению с теми значениями ее, которые имели бы место при использовании полного числа узлов. Фурье-трансформация обычно вычисляется при помощи суммирования рядов Фурье, в которых коэффициентами берутся веса узлов обратной решетки. Если мы не в состоянии обеспечить количество коэффициентов, которое практически эквивалентно бесконечному их числу, то использование одних избыточных узлов может привести лишь к небольшому искажению картины электронной плотности по сравнению с той, которая соответствует картине, создаваемой всей ограниченной совокупностью узлов.

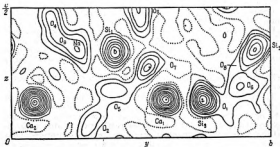
Синтез электронной плотности одной лишь дополняющей структуры. Если фазы дополнительных рефлексов (избыточных точек обратной решетки) известны, то электронная плотность, связанная с атомами дополняющей структуры, может быть построена с помощью синтеза Фурье. Он будет особенно полезен, если атомы субструктуры и атомы дополняющей структуры перекрываются в проекции. Итак, мы рассчитываем синтез Фурье по одним снабженным знаками (фазами) избыточным узлам обратной решетки. Пример синтеза дополняющей структуры дан на фиг. 175 и 176. Этот синтез характеризуется не астре-

¹ Элементарное введение в теорию и практику фурье-трансформации можно найти в книге А. Гинье «Рентгенография кристаллов. Теория и практика», М. 1961. — *Прим. ред.*

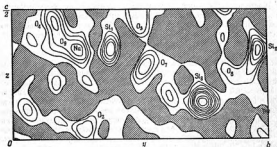
чавшимися ранее особенностями. В частности, для случая, иллюстрируемого фиг. 176, фурье-суммирование записывается следующим образом:

$$\delta\rho(yz) = \frac{1}{S} \sum_{\text{нечетн.}} \sum_{\tau} F_{\text{нечт.}} \cos 2\pi(ky + \tau z). \quad (14.3)$$

Поскольку в суммировании участвуют только слагаемые с нечетными k , то любому значению $\delta\rho$ с координатами yz отвечает связанное с ним



Фиг. 175. Структура нефелита.
Проекция электронной плотности $\rho(yz)$.
По Бюргеру [3].

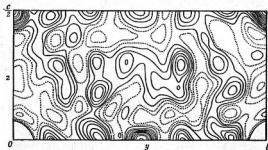


Фиг. 176. Структура нефелита.
Проекция электронной плотности дополняющей структуры $\delta\rho(yz)$. Обращает на себя внимание
отсутствие атомов субструктуры Ca_1 , Ca_2 , O_1 , O_2 .
По Бюргеру [3].

отрицательное значение $-\delta\rho$ в точке $y + \frac{1}{2}$, z . Таким образом, наша проекция характеризуется плоской группой антисимметрии $p_2^1 2$.¹

Чередующиеся за счет антитрансляции [6]² положительные и отрицательные (заштрихованные) пики взаимно связаны интересным соотношением. Каждый сорт пиков определяет альтернативные области, которые в субструктуре могут занимать атомы дополняющей структуры. Место, в которое атом *попадает* в действительности, определяется положительным пиком, а место, где атома дополняющей структуры *нет*, — отрицательным пиком. Чтобы выделить из пар альтернативных положений те, в которых атомы находятся в действительности, отрицательные области на картах фиг. 176, 179 и 184 просто заштрихованы и не имеют контурных линий (изолиний).

Синтез патерсоновской карты для одних лишь атомов дополняющей структуры. В том случае, когда фазы дополнительных — несубструктурных — рефлексов (избыточных точек обратной решетки) неизвестны, что обычно и имеет место, в фурье-синтезе используются абсолютные веса этих рефлексов (без фаз) для получения патерсоновской функции, которая сыграла весьма большую роль в расшифровке ряда кристаллов с субструктурами.



Фиг. 177. Структура пектолита.

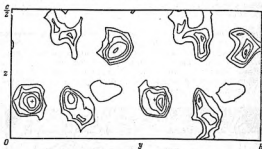
Патерсоновская проекция $P(u, v)$.
По Бюргеру [3].

В качестве иллюстрации использования подобных патерсоновских синтезов мы на фиг. 177 воспроизводим патерсоновскую карту для

¹ Для этой группы, характеризующейся «черно-белой» трансляцией, параллельной оси b , Бюргер предлагает неожиданное обозначение $p2_1b^-$. Мы даем рациональное обозначение этой группы антисимметрии в согласии с принятыми сейчас международными обозначениями. — Прим. ред.

² То есть трансляция, меняющей положительный пик на отрицательный (и наоборот). — Прим. ред.

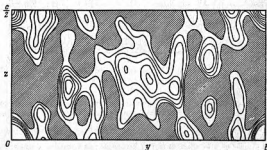
пектолита $\text{Ca}_2\text{Na HSi}_2\text{O}_6$ [4]. На ней отчетливо выступает квазипериод $b/2$, что говорит о большой вероятности субструктуры с этим (половинным) периодом. Функция минимизации $M_d(yz)$, построенная исходя из векторов вращения $\text{Ca} - \text{Ca}$, показана на фиг. 178. На этой карте так резко выражена субструктура, обусловленная тяжелыми атомами Ca , что более существенная для нас дополняющая структура сильно затемнена, а кроме того, первая сдвинута за счет того, что в этой структуре на одну ячейку имеется два одинаковых вектора вращения $\text{Ca} - \text{Ca}$. Частичный патерсоновский синтез $\delta P(yz)$ для одной лишь дополняющей структуры приведен на фиг. 179. Его расшифровка с помощью



Фиг. 178. Структура пектолита.

Функция минимизации $M_d(yz)$, построенная на основании фиг. 177. Отчетливо выступает период $b/2$.

По Боргеру [3].



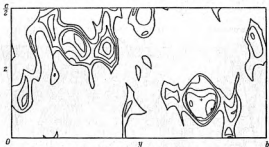
Фиг. 179. Структура пектолита.

Патерсоновская проекция дополняющей структуры $\delta P(yz)$.

По Боргеру [3].

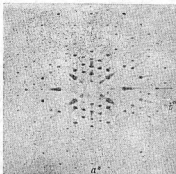
функции минимализации $\delta M_2(yz)$, построенной во частичному патерновом синтезу, дана на фиг. 180. Насколько с помощью функции δM_2 хорошо решается задача, показывает сравнение ее пиков с положениями атомов на синтезе электронной плотности для той же проекции (см. фиг. 175).

Другим примером может служить проекция yz того же кристалла. Необходимый набор интенсивностей для этой проекции был получен



Фиг. 180. Структура пектолита.

Функция минимализации $\delta M_2(yz)$, построенная на основании фиг. 179. По Кирквуду [3].



Фиг. 181. Проекционная рентгенограмма пектолита (ось прецессии — ось c). Выявление большого числа сильных рефлексов по углам свертывания обратного пространства указывает на наличие субструктуры.

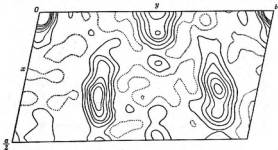
По Кирквуду [4].

с прецессионной рентгенограммы нулевой линии вращения вдоль оси c (фиг. 181). На ней и в соответствующем обратном пространстве выделяется сверхячейка, оси которой выражаются через оси истинной ячейки в обратном пространстве следующим образом:

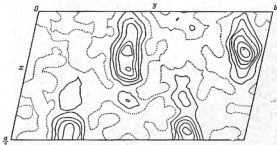
$$\begin{aligned} A^* &= a^* + 2b^*, \\ B^* &= -2a^* + 2b^*. \end{aligned} \quad (14.4)$$

Это соотношение подсказывает нам, что кристаллическая структура основывается на субструктуре с периодом вдоль b , равным $b/2$.

Патерсоновская проекция $P(xy)$, построенная по бесам рефлексов на прецессионной рентгенограмме, приводится нами на фиг. 182, и на



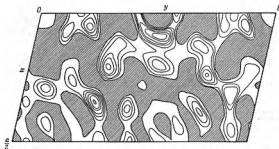
Фиг. 182. Структура пектолита.
Патерсоновская проекция $P(xy)$.
По Боргеру [4].



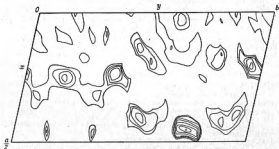
Фиг. 183. Структура пектолита.
Функция корреляции $M_A(xy)$, построенная на основании фиг. 182.
По Боргеру [4].

ней резко выделяется псевдопериод $b/2$. Соответствующая этой проекции функция минимализации $M_2(x, y)$ показана на фиг. 183, и из нее видно, что в кристалле имеется псевдопериод $b/2$. Причина этого в том, что изображающая точка (отмеченная крестиком на фиг. 183) в соответствии с псевдопериодом имеет двойной вес. Чтобы устранить это затруднение, был сосчитан частичный патерсоновский синтез $\partial P(x, y)$, а именно:

$$\partial P(x, y) = \frac{1}{S} \sum_{\substack{h \\ \text{нечет.}}} \sum_{\substack{k \\ \text{нечет.}}} P_{h0k}^2 \cos 2\pi (hx + ky). \quad (14.5)$$

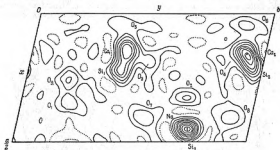


Фиг. 184. Структура пектонита.
Патерсоновский синтез пространственной структуры $\partial P(x, y)$.
По Бюргеру [4].



Фиг. 185. Структура пектонита.
Функция минимализации $M_2(x, y)$, построенная на основании фиг. 184.
По Бюргеру [4].

На этом синтезе (фиг. 184) внизу справа виден сильный пик, который как то характерно для пика вращения, связан с третьим по мощности пиком на полной функции минимализации $M_2(x, y)$ (фиг. 183). Взяв



Фиг. 186. Структура пектолита.

Проекция электронной плотности $\rho(x, y)$. Обратите внимание на положение (по сравнению с функцией минимализации дополняющей структуры) атомов Na, Si₁ и O₁, и на связь этих пиков Si₁ и Si₂. По Бюергеру (4).

этот пик за один из концов исходного изображения отрезка, мы из $\partial P(xy)$ строим функцию минимализации $\partial M_2(xy)$, которая воспроизведена на фиг. 185 и дает нам проекцию xy дополняющей структуры. Для окончательного подтверждения была построена проекция всей электронной плотности $\rho(xy)$ (фиг. 186). Сравнение фиг. 185 и 186 показывает, что все сильные пики на $\partial M_2(xy)$ соответствуют либо несубструктурным атомам (и близки к атомам дополняющей структуры), либо (в тех областях, где выступают «атомы» неправильной формы) эти пики указывают на значительные отступления в субструктуре от идеального ее плана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buerger M. J., Journ. Chem. Phys., 15, 1 (1947).
Derivative crystal structures.
2. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci., US, 40, 125 (1954).
Some relations for crystals with substructures.
3. Buerger M. J., Proc. Nat. Acad. Sci., US, 42, 776 (1956).
Partial Fourier syntheses and their application to the solution of certain crystal structures.
4. Buerger M. J., Zs. Krist., 100, 248 (1956).
The determination of the crystal structure of pectolite, $\text{Ca}_2\text{NaHSi}_2\text{O}_7$.
5. Buerger M. J., X-ray crystallography, New York, 1942, p. 116.
6. Cochran W., Acta Cryst., 5, 630 (1952).
The symmetry of real periodic two-dimensional functions.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЙ ОБЗОР

Читатель познакомился в этой книге со множеством деталей теории векторного пространства, а также с применениями этой теории при анализе кристаллических структур, и сейчас он в состоянии лучше оценить основные руководящие идеи новых методов. В этой последней главе делается попытка выделить эти основные идеи, указать на перспективы развития как теории, так и ее приложений и сделать некоторые заключительные выводы.

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ВЕКТОРНОГО ПРОСТРАНСТВА

Любопытным фактом является то, что хотя именно с векторным пространством связаны первые попытки решения фазовой проблемы, однако систематического приложения теории векторного пространства к решению, к расшифровке кристаллических структур, мы не имели до сравнительно недавнего времени, и поэтому здесь уместно дать краткий обзор развития теории векторного пространства и ее применений.

В то далекое время, когда кристаллографы осуществляли расшифровку первых структур прямыми методами, Цернике и Принс [1] показали, что возможно получить сведения о межатомных расстояниях в аморфных материалах, исходя из одних лишь интенсивностей на соответствующих рентгенограммах. Уоррен [2] использовал эту идею для нахождения взаимного окружения атомов в ряде стекол. Несомненно, именно эти пионерские попытки побудили А. Л. Патерсона заняться вопросом о возможности получения аналогичных сведений и в отношении кристаллов, если также основываться на одних интенсивностях рентгеновских рефлексов. Для этой цели он предложил использовать ряды Фурье, в которых коэффициентами служат $|F_{\text{AM}}|^2$, вместо F_{AM} , являющихся коэффициентами в синтетах электронной плотности [3, 4]. Патерсон показал, что в таких синтетах содержится совокупность сведений о межатомных векторах в кристалле.

Непосредственно вслед за этим Патерсон показал, как можно локализовать в структуре один или два набора более тяжелых атомов в тех случаях, когда кристаллическая структура имеет одну или большее число симметрических проекций [5]. Харкери принадлежит честь открытия того факта, что для кристаллов с осевой симметрией

в соответствующей трехмерной патерсоновской функции имеются сечения, характеризующиеся тем, что в них в идеальном случае (который обычно осуществляется в реальных кристаллах) заканчиваются только межатомные векторы, соединяющие атомы, связанные друг с другом операциями вращательной симметрии (поворотами) [6].

Первое время харкеровские сечения использовались для расшифровки кристаллических структур чисто интуитивно. Такое их применение давало положительные результаты в отношении некоторых простых кристаллов, но было недостаточно в более сложных случаях.

С целью установления более точной формулировки отношения между харкеровским сечением и соответствующей проекцией кристаллической структуры Бюргер [7] развил импликационную теорию, приведшую к решению ряда кристаллических структур, которые были слишком сложны для решения их прежними приемами [8, 9].

Эта теория, хотя и была полезной, все же не давала общего подхода, необходимого для понимания взаимоотношений между патерсоновской функцией и функцией электронной плотности. Честь создания и точной формулировки нового «свежего» подхода принадлежит Дороти Ринч [10]. Она обратила внимание на соотношение между системой из произвольно выбранных дискретных точек и системой, составленной точками — концами векторов, которые проведены между всеми точками исходной системы и параллельно себе смещены к общему началу.

Вторая система была названа векторной системой, и Ринч показала, каким путем из векторной системы выделить набор из трех точек основной системы. Идея Ринч была использована Бюргером [11], развившим общую теорию связи между основными системами и соответствующими им векторными системами. С помощью общей теории векторных систем удалось показать, что любая векторная система из дискретных точек может быть расшифрована в смысле выделения из нее основной (исходной) системы точек. Векторная система точек и основная система связаны между собой примерно таким же образом, каким точные квадраты связаны с их квадратными корнями.

В дальнейшем, почти одновременно, разными авторами было открыто, что если изготовить пару одинаковых патерсоновских карт дискретных точек и далее наложить их с надлежащим трансляционным сдвигом относительно друг друга, то выделятся атомы кристаллической структуры, именно в тех положениях, где взаимно перекрываются пики смещенных патерсоновских карт. В это же время Бюргер [12] выступил с теорией патерсоновских методов, которая основывается на теории векторных систем и которая описывает результаты, полученные многими авторами, с более общей точки зрения. Им было показано, что непрерывная патерсоновская функция представляет векторную систему для электронной плотности и может быть расшифрована с помощью выделяющей изображение функции вплоть до диаграммы электронной плотности.

СУЩНОСТЬ ПРЯМЫХ МЕТОДОВ РЕШЕНИЙ И СВОЙСТВЕННЫЕ ИМ ОГРАНИЧЕНИЯ

Теория выделяющих изображение функций проливает свет на те ограничения, которые присущи прямым методам расшифровки кристаллических структур. Патерсоновская функция является наложением n взаимно смещенных, взвешенных и несколько размазанных картин кристаллической структуры; здесь n — это число атомов в элементарной ячейке кристаллической структуры. Если мы фиксируем свое внимание на одном из n изображений структуры, то прочие $n - 1$ изображения становятся нежелательным фоном, и мы применяем выделяющую изображение функцию, которая локализует нужное изображение вопреки забивающему его фону. Здесь имеет место аналогия с методами выделения нужного сигнала на фоне шумов — помех разного рода. Если содержащиеся в патерсоновской функции изображения не выступают над сплошным фоном, то выделяющая изображение функция не в силах фиксировать их среди фона и решение невозможно. К такому безнадежному состоянию мы подходим тем ближе, чем больше n . Однако изображения по большей части взвешены, и поэтому если n велико, то все же нередко оказывается возможным различить изображение структуры в тяжелом атоме, если только такой атом имеется в данной структуре.

Мы все еще не имеем достаточных статистических данных, чтобы установить пределы успешного применения выделяющих изображение функций. До сих пор они уже использовались при расшифровке двумерных проекций с 15 атомами в асимметрической единице. В трехмерной задаче пределы применимости метода, несомненно, значительно шире, поскольку разрешение пиков как на функции электронной плотности, так и на патерсоновской функции здесь более совершенное, чем на проекциях.

Только что сказанное еще раз подчеркивает, насколько существенно иметь набор хороших экспериментальных данных по интенсивностям рентгеновских рефлексов. Чем эти данные лучше, тем лучше будут выделяться нужные изображения на общем фоне. Скучные исходные данные приводят к появлению среди фона случайных ложных пиков.

Расшифровка структуры методами выделения изображения во многом подобна распутыванию сложного узла. Если какой-либо конец шнура в наших руках, то узел можно распутать, но если мы не сможем найти конца, то распутывание безнадежно. Подобным образом, если нам удалось найти местоположение исходной точки инверсии (что эквивалентно определению координат двух связанных центром симметрии атомов искомой структуры), то даже в случае, когда соответствующий патерсоновский пик мало выделяется на уровне фона, все же мы имеем возможность построить функцию минимализации M_2 . Эта функция даст нам расположения других атомов, определяемых пиками с двойным весом, что значительно увеличивает шансы нахождения других пиков инверсии, по каждому из которых мы сможем построить новые функции минимализации и, комбинируя

их с первой, получить функцию минимализации более высокого ранга с большей разрешающей способностью. Таким путем патерсоновская функция расшифровывается до конца, если только мы сможем сделать успешно первый шаг. В гл. 12 были разобраны исходные приемы расшифровки двумерного синтеза, а в гл. 13 — указаны еще более мощные способы для подхода к анализу трехмерных функций.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ РЕШЕНИЯМИ, ОСНОВЫВАЮЩИМИСЯ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВЕКТОРНОГО ПРОСТРАНСТВА, И РЕШЕНИЯМИ, В ОСНОВЕ КОТОРЫХ ЗАЛОЖЕНО ОБРАТНОЕ ПРОСТРАНСТВО

Поскольку фазовая проблема удачно разрешалась как в обратном пространстве, так и в векторном, то, очевидно, между двумя подходами должны существовать некоторые связи. Что подобные зависимости имеют место, было показано сразу после вывода первых соотношений в обратном пространстве, а именно равенств Харкера — Каспера [13]. Бюрджер показал, что соотношение между $F_{h_1 k_1 l_1}$ и $|F_{h_1 k_1 l_1}|^2$ в пространстве произведений подобно соотношению между электронной плотностью и соответствующим харкеровским сечением, в котором $h_1 k_1 l_1$ и $h_2 k_2 l_2$ определяются с помощью симметрических зависимостей [14, 15]. Аналогично показывается, что соотношение между F и $|F|^2$ в пространстве произведений подобно соотношению между основной системой и ей соответствующей векторной, которая содержит h изображений в вершинах инвертированного h -угольника.

Мало было сделано для корреляции методов выделения изображений и методов определения фаз. Макклэклан и Харкер решили вопрос нахождения знаков F из соответствующей функции произведения в упрощенном случае, когда все атомы идентичны и на патерсоновской карте нет перекрытий [16]. Воган разбирал вопрос, какие выводы о фазах могут быть сделаны из функции произведения более общего вида [17]. Никто, однако, до сих пор не разбирал эти вопросы в отношении функции минимализации.

Проявят ли себя методы выделения изображений более мощными, чем методы определения фаз в обратном пространстве? Вероятно, еще слишком рано давать ответ на этот вопрос. Тем не менее нельзя не указать на одно преимущество методов выделения изображений. Недостаточная точность в определении $|F_{\text{int}}|^2$ или просто несколько грубых ошибок при их измерении может совершенно исказить результаты, полученные теми методами обратного пространства, которые основываются на простом сравнении интенсивностей. Такие ошибки, однако, не оказывают пагубного воздействия на методы выделения изображений, поскольку в каждом пике патерсоновской функции имеется вклад всех $|F_{\text{int}}|^2$. Недостаточная точность отдельных $|F_{\text{int}}|^2$ компенсируется эффектом усреднения по большому числу $|F_{\text{int}}|^2$. Не испортят дела даже несколько грубых ошибок в интенсивностях. Впрочем, эти аргументы остаются справедливыми

и в отношении статистических методов Карле и Хауптмана в обратном пространстве [18], так как их методам также присуще усреднение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zernike F., Prins J. A., *Zs. f. Phys.*, **41**, 184 (1927).
Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung.
2. Warren B. E., *Zs. Krist.*, **A86**, 349 (1933).
X-ray diffraction of vitreous silica.
3. Patterson A. L., *Phys. Rev.*, **44**, 372 (1934).
A Fourier series method of determination of the components of interatomic distances in crystals.
4. Patterson A. L., *Zs. Krist.*, **A90**, 517 (1935).
A direct method of determination of the components of interatomic distances in crystals.
5. Patterson A. L., *Zs. Krist.*, **A90**, 543 (1935).
Tabulated data for the seventeen plane groups.
6. Harker D., *Journ. Chem. Phys.*, **4**, 381 (1936).
The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrrargyrite, Ag_3SbS_3 .
7. Buerger M. J., *Journ. Appl. Phys.*, **7**, 579 (1946).
The interpretation of Harker syntheses.
8. Donnay G., Buerger M. J., *Acta Cryst.*, **5**, 379 (1950).
The determination of the crystal structure of tourmaline.
9. Buerger M. J., Klein G. E., Donnay G., *Am. Mineralogist*, **39**, 805 (1954).
Determination of the crystal structure of nepheline.
10. Wrinch D. M., *Phil. Mag.*, **27**, 98 (1939).
The geometry of discrete vector maps.
11. Buerger M. J., *Acta Cryst.*, **3**, 87, 243 (1950).
Vector sets.
12. Buerger M. J., *Acta Cryst.*, **4**, 531 (1951).
A new approach to crystal-structure analysis.
13. Harker D., Kasper J. S., *Journ. Chem. Phys.*, **15**, 882 (1947).
Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data.
14. Buerger M. J., *Phys. Rev.*, **73**, 627 (1948).
Phase determination with the aid of implication theory.
15. Buerger M. J., *Proc. Nat. Acad. Sci., US*, **34**, 277 (1948).
Some relations between the F 's and F^2 's of x-ray diffraction.
16. McLachlan D., Jr., Harker D., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **37**, 846 (1951).
Finding the signs of the F 's from the shifted Patterson product.
17. Vaughan P. A., *Acta Cryst.*, **11**, 111 (1958).
A phase-determining procedure related to the vector-coincidence method.
18. Hauptman H., Karle J., *Am. Cryst. Assoc. Monograph 3* (Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan, 1953).
Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal.

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора	9
<i>Глава 1. Фазовая проблема в рентгеноструктурном анализе кристаллов</i>	13
Литература	16
<i>Глава 2. Функция Патерсона</i>	17
Абсолютные и относительные координаты	17
Усредненная функция Патерсона	18
Функция Патерсона для дву- и трехмерного пространства	22
Свойства функции Патерсона	25
Возникновение пиков функции Патерсона (25). Дополнительные максимумы (32).	
Квадратизированный кристалл	34
Характеристика патерсоновских пиков	37
Система обозначений для патерсоновских синтезов	39
Проекция функции Патерсона	39
Литература	41
<i>Глава 3. Первые раздельные патерсоновские синтезы</i>	42
Однозамещенный К-фосфат	42
Тетрафосфонитрилхлорид	45
Однозамещенный К-бисфенилацетат	48
Дипиридины	49
Литература	53
<i>Глава 4. Дальнейшее развитие теории функции Патерсона</i>	54
Гомометрические структуры	54
Интерпретация патерсоновских карт при наличии центра симметрии ...	63
Построение диаграммы Патерсона, исходя из известной кристаллической структуры	64
Графический метод перехода от кристаллической структуры к диаграмме Патерсона (64). Оптический прием перехода от кристаллической структуры к диаграмме Патерсона (65).	
Учет известных атомных пар	69
Устранение начального пика (69). Устранение пиков, создаваемых парами атомов, положения которых известны (71). Учет сведений о внутримолекулярных векторах (72).	
Обострение значений F	72
Обострение F для упрощенного кристалла (72). Приближенные значения обостренных F для кристаллов, построенных из атомов нескольких сортов (74). Синтезы, обостренные в отношении отдельных атомов (76).	
Литература	77

Глава 5. Патерсоновские функции специального назначения	79
Разностный синтез Патерсона	79
Результат вычитания двух патерсоновских синтезов для пары изоморфных кристаллов (79). Некоторые свойства разностного патерсоновского синтеза (80). Практические приемы расчета разностных патерсоновских синтезов (81). Разностный патерсоновский синтез в условиях более одного изоморфного замещения (82). Пример использования разностного патерсоновского синтеза (83). Коалиционная функция Роджерса (83). Вопросы упорядочения и разупорядочения (83).	
Сферическое вырезки из трехмерного патерсоновского синтеза	86
Проектирование на плоскость слоев векторной плотности (плоские проекции)	86
Обобщенные патерсоновские проекции	89
Внешние патерсоновские проекции	91
Модифицированные патерсоновские функции	91
«Стереоскопические» патерсоновские проекции	92
Патерсоновские функции по данным дифракции в областях аномальной дисперсии	92
Литература	94
Глава 6. Патерсоновские проекции для симметричных кристаллов	95
Самые общие взаимосвязи между патерсоновскими векторами	95
Общие соотношения, связывающие патерсоновские пики в симметричных кристаллах	98
Примеры симметрических взаимосвязей между патерсоновскими пиками (векторами)	100
Классификация пиков (векторов), порожденных эквивалентными (связанными симметрией) парами атомов (100). Точечная группа $2mm$ (100). Плоская группа $p2mm$ (104). Плоская группа $p2mg$ (106). Плоская группа $p2gg$ (109).	
Основная закономерность размещения сателлитов отражения	112
Степеньные сателлиты	115
Кратность	118
Общая характеристика патерсоновских карт для различных кристаллографических видов симметрии	119
Аналитический метод вывода характеристик патерсоновских проекций	127
Применение теории патерсоновских проекций к анализу кристаллов с тяжелыми атомами	140
Использование патерсоновских проекций в структурах с несколькими наборами эквивалентных атомов	143
Затруднения общего порядка (143). Калибровка патерсоновских пиков (144). Корреляция пиков (145). Неоднозначность (n -смысленность) (146).	
Силленовские сечения	147
Литература	149
Глава 7. Харкеровские сечения и импликационная теория	150
Харкеровские сечения	150
Осевая симметрия (150). Симметрия отражения (153).	
Расчет харкеровских синтезов	153
Харкеровские сечения (153). Харкеровские линии (155).	
Теория импликаций	156
Импликационные преобразования	157
Неоднозначности (n -смысленности) в импликационных диаграммах	160
Неоднозначности, связанные с центросимметричностью патерсоновского пространства (160). Неоднозначности, связанные с трансляциями (161).	
Построение импликационных диаграмм	165
Другая форма импликационного синтеза	167
Чистая (остаточная) неоднозначность с точки зрения теории групп	169
Неоднозначности (n -смысленности) в свете фурье-представлений	171

Разрешение импликационных неоднозначностей	173
Сателлитные пики на импликационных диаграммах	174
Сателлитные пики, связанные со степенями операций вращения (174).	
Сателлитные пики, порождаемые симметрией отражения (181).	
Интерпретация импликационных диаграмм	189
Определение пространственных групп с помощью харьеровского сита	191
Нехарьеровский фон	193
Высоты харьеровских пиков	194
Примеры использования импликационной теории	195
Пространственная группа $P6_32$, д-гексадекан-мочевинный комплекс (196). Пространственная группа $P6_3$, нефелин (198). Пространственная группа $R3m$, турмалин (202).	
Литература	208

Глава 8. Совокупности дискретных точек и соответствующие векторные системы 210

Векторные системы, основные положения	210
Основные системы (210). Векторы, векторное пространство и векторные точки (210). Изображения (211). Векторные системы (211). Матрица векторной системы (212).	
Свойства матрицы векторной системы, связанные с изображениями	213
Расшифровка векторных систем путем объединения точек в многоугольники	215
Объединение точек в набор (аспекты) из разных многоугольников (216).	
Объединение точек в одинаковые многоугольники (220).	
Периодические системы	224
Обобщение на системы взвешенных точек	225
Взвешенные точки (225). Взвешенные изображения (226). Расшифровка взвешенных точечных систем (227). Применение ашифровке патерсоновских карт (227).	
Гомометрические системы	227
Заключение	227
Литература	228

Глава 9. Симметрия в векторном пространстве 229

Симметрия векторов в точечной основной системе	229
Симметрия векторов в векторных точках в векторном пространстве	230
Возможные виды симметрии точечных векторных систем	230
Характерные особенности векторного пространства, определяющиеся различием пространственных групп в соответствующем основном пространстве	231
Пример определения пространственной группы	253
Соотношения симметрии в матрице точечной векторной системы	254
Литература	256

Глава 10. Теория функций, выделяющих изображение 258

Связь функции Патерсона с векторной системой	258
Расположение изображающих многоугольников	260
Использование теоремы о расположении полной системы изображений при расшифровке векторных систем	264
Кратность патерсоновских пиков	268
Решения, выделяющие из кратных изображений (268). Локальная симметрия, порождаемая кратностью изображающей точки (270).	
Функции, выделяющие изображение (функции-проявители)	273
Функции произведения	274
Основное соотношение между функцией произведения и электронной плотностью (275). Обобщение соотношения между функцией произведения и электронной плотностью (276). Аналитический подход к функции произведения (279).	

Функция минимализации	280
Основы теории (280). Обобщение на комплексные изображения (281). Формальное определение функции минимализации (283). Соотношение между функцией минимализации и электронной плотностью (284). Комбинирование функций минимализации (286).	
Функция суммы	288
Соотношение между функцией суммы и электронной плотностью (289). Фаз функции суммы (291). Фурье-представление функции суммы (291).	
Литература	292
Глава II. Функция наложения	293
Методы наложения	293
Метод сходящихся векторов (293). Метод векторного сдвига (294). Метод смешанных проекций (295).	
Применение теории изображений к взаимно наложенным векторным системам	296
Внешние изображения (295). Наложения векторных карт (296). Центросимметричность результата наложения двух карт (298). Исключение центросимметричного решения (298).	
Функции, выделяющие решение	299
Функция суммы (300). Функция произведения (301). Функция минимализации (302). Применение функций, выделяющих решение к расшифровке разностных патерсоновских карт (303).	
Функция пересечения	304
Недостатки функции суммы (304). Функция пересечения (305). Связь с функцией минимализации (306).	
Оценка предложенных методов наложения	306
Литература	308
Глава 12. Использование выделяющих изображение функций в анализе патерсоновских проекций	311
Различные методы построения функций, выделяющих изображение	311
Методы Фурье (311). Цифровые методы (312). Аналоговые методы (313). Графический метод (314).	
Практические вопросы построения функций, выделяющих изображение	316
Использование подходящих изображающих точек (316). О размерах патерсоновских карт (319). Нормировка карт (321). Комбинирование выделяющих изображение функций в случае симметричных изображений (321).	
Примеры анализов с использованием функции минимализации	323
Пектолит (323). Бергьерит (326). Клаудетт (331). Другие примеры (334).	
Примеры использования функции произведения	334
Клаудетт (334). Другие примеры (335).	
Литература	336
Глава 13. Использование выделяющих изображение функций в анализе трехмерных патерсоновских синтезов	337
Представление патерсоновской функции набором уровней	337
Комбинаторные свойства функций минимализации	338
Использование симметрии	340
Комбинация осей и плоскостей симметрии (340). Наложение инверсионных пиков (342).	
Примеры расшифровки трехмерных патерсоновских функций	344
Соляноксальный дигаллий (344) Коусит (351).	
Литература	358

Глава 14. Субструктуры	359
Природа субструктур	359
Соотношения между решетками и субрешетками в кристаллическом и обратном пространствах	362
Соотношения между структурами и субструктурами в кристаллическом и векторном пространствах	364
Частичные синтеты Фурье	365
Определения (365). Выделение дополнительной структуры (366). Синтез электронной плотности одной лишь дополнительной структуры (367)	
Синтез патерновской карты для одной лишь атомов дополнительной структуры (369).	
Литература	374
Глава 15. Заключительный обзор	375
Развитие теории векторного пространства	375
Сущность прямых методов решений и свойственные им ограничения	377
Соотношения между решениями, основывающимися на использовании векторного пространства, и решениями, в основе которых заложено обратное пространство	378
Литература	379

М. Бюргер

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ И ВЕКТОРНОЕ ПРОСТРАНСТВО

Редактор Е. И. Майкова

Художник Н. А. Угалева Художественный редактор Е. И. Подырькина Технический редактор Л. М. Харьковская Корректор Т. С. Бухтина

Сдано в производство 20/XII 1960 г. Принято в печать 20/VI 1961 г. Бумага 60×92 $\frac{1}{2}$ — 12/8, 3-м. л. 24,8 печ. л., Уч.-изд. л. 22,3. Изд. № 260 Цена 1 р. 78 к. Зал. 4238

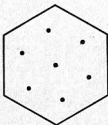
ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1-й Рижский пер., 2.

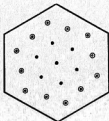
университетская типография, Бумажник



$p4$



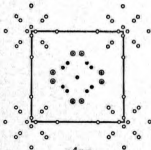
$p3$



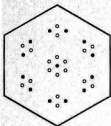
$p6$



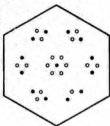
$p4mm$



$p4gm$



$p3m1$



$p3m1$

