

用直接法测定晶体的超结构*

范海福 何 萃 千金子 刘世祥

提 要

在许多无机物(包括矿物和一些重要的固体材料)的晶体中,往往形成所谓“超结构”。反映超结构细节的所谓“超结构衍射点”,其强度通常都很弱。因此,在测定这类晶体结构时,一般都先将超结构点略去以求出一个只反映概貌的“赝结构”。然后在此基础上再探寻超结构的细节。但是,用普通的结构修正办法不可能从赝结构直接解出超结构,这就增加了超结构分析的困难。本文提出从赝结构衍射相角推引超结构衍射相角,借以简化超结构的分析过程。试验表明,这一方法是有效的。

一、引 言

在许多无机物(包括矿物和一些重要的固体材料)的晶体中,往往形成所谓“超结构”。这就是在真正的单胞中可以近似地划出体积较小的,往往对称性也是较高的赝单胞。这样的赝单胞可以反映出晶体结构的概貌。但是只有真单胞才包含晶体结构的全部细节。由赝单胞代表的结构称为赝结构,而真单胞代表的实际晶体结构则称为超结构。在倒易空间中,衍射强度绝大部分都分布在与赝单胞相应的倒易点阵的阵点上,而反映出真单胞细节的超结构衍射点,其强度都很弱。鉴于这种情况,在测定结构时,往往先略去超结构衍射点以测出赝结构,然后再设法从赝结构导出超结构。对于通常的晶体结构,一旦获得了大致正确的结构模型就不难通过电子密度逼近和最小二乘修正等步骤求出精确的结构图象。但是对于超结构,在获得赝结构后并不能立即利用上述的结构修正方法。因为用赝结构参数计算超结构衍射振幅的理论值时,所得恒等于零。这样,结构修正就无法正常进行。到目前为止,从赝结构推引超结构的工作大多利用只含超结构衍射点的 Patterson图^[1],或者使用某种形式的尝试法^[2]。本文指出,使用直接法,从赝结构的结构振幅(包括模和相角)以及超结构衍射的结构振幅绝对值出发,可以推引出超结构衍射的相角,这样,整个分析过程将会有所简化。

二、原 理

$$\text{令} \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho_p(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中 $\rho(\mathbf{r})$ 是晶体实际结构的电子密度分布函数; $\rho_p(\mathbf{r})$ 是按赝结构计算的电子密度分布

* 1977年12月20日收到。

函数; $\Delta\rho(\mathbf{r})$ 是实际结构同赝结构的电子密度差值分布函数. 对(1)式两端取傅里叶变换得

$$F(\mathbf{H}) = F_p(\mathbf{H}) + \Delta F(\mathbf{H}), \quad (2)$$

其中 $F(\mathbf{H})$ 为晶体实际结构的结构振幅; $F_p(\mathbf{H})$ 为赝结构的结构振幅; $\Delta F(\mathbf{H})$ 为电子密度差值函数 $\Delta\rho(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换. 如果衍射矢量 \mathbf{H} 不落在赝结构的倒易阵点上, 相应的 $F(\mathbf{H})$ 就是所谓超结构衍射点的结构振幅. 把这样的结构振幅记作 $F_s(\mathbf{H})$, 此时因 $F_p(\mathbf{H}) = 0$, 故

$$F_s(\mathbf{H}) = \Delta F(\mathbf{H}). \quad (3)$$

对(1)式两端取平方并略去二阶小量 $\Delta\rho^2(\mathbf{r})$, (注意 $\Delta\rho \ll \rho_p$) 得

$$\rho^2(\mathbf{r}) = \rho_p^2(\mathbf{r}) + 2\rho_p(\mathbf{r})\Delta\rho(\mathbf{r}). \quad (4)$$

对(4)式两端求傅里叶变换得

$$F^{sq}(\mathbf{H}) = F_p^{sq}(\mathbf{H}) + \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{H}'} F_p(\mathbf{H}') \Delta F(\mathbf{H} - \mathbf{H}'), \quad (5)$$

其中 $F^{sq}(\mathbf{H})$ 表示 $\rho^2(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换. 如果晶体是由序数相近的原子组成, 则

$$\begin{aligned} F^{sq}(\mathbf{H}) &\sim f^{sq} \sum_{j=1}^N \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j \\ &= \frac{f^{sq}}{f} \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j = \frac{1}{\varphi} F(\mathbf{H}), \end{aligned}$$

其中 f 是平均的原子散射因子; f^{sq} 是平均的“平方原子”散射因子; $\varphi = f/f^{sq}$. 代入(5)式得

$$F(\mathbf{H}) = F_p(\mathbf{H}) + \frac{2\varphi}{V} \sum_{\mathbf{H}'} F_p(\mathbf{H}') \Delta F(\mathbf{H} - \mathbf{H}').$$

考虑超结构衍射 $F_s(\mathbf{H})$, 此时, 因 \mathbf{H} 不落在赝结构的倒易阵点上, 故 $F_p(\mathbf{H}) = 0$. 此外, 在上式右端第二项中, 若 \mathbf{H}' 也不落在赝结构的倒易阵点上, $F_p(\mathbf{H}')$ 就等于零. 因此在求和号 Σ 内, 其实只包含那些落在赝结构倒易阵点上的 \mathbf{H}' . 又, 若 \mathbf{H}' 落在赝结构的倒易阵点上, 则 $\mathbf{H} - \mathbf{H}'$ 就不会再落在赝结构的倒易阵点上. 此时如(3)式所示 $\Delta F(\mathbf{H} - \mathbf{H}') = F_s(\mathbf{H} - \mathbf{H}')$. 综上所述, 对于超结构衍射点, 上式可写成

$$F_s(\mathbf{H}) = \frac{2\varphi}{V} \sum_{\mathbf{H}'} F_p(\mathbf{H}') F_s(\mathbf{H} - \mathbf{H}'). \quad (6)$$

利用(6)式就可以从 $F_p(\mathbf{H}')$ 和 $|F_s(\mathbf{H} - \mathbf{H}')|$ 求出 $F_s(\mathbf{H})$ 的相角. 一旦获得了超结构衍射的相角信息, 就可以通过计算电子密度或用最小二乘法解出超结构.

(6)式亦可以从 Sayre 等式加上 $\Delta\rho \ll \rho_p$ 这一条件推导出来. 它同 Sayre 等式的差别在于对超结构衍射而言, (6)式右端的结构振幅乘积都是由一个赝结构振幅和一个超结构振幅相乘而得, 整个求和号之内不包含超结构振幅同超结构振幅之间的乘积.

三、试 验

Ito^[2] 在 1973 年提出用所谓“最小余量法”(又称“关键位移法”)从赝结构出发求解超结构. 他选用了三个超结构作为验证这一方法的实例. 我们引用其中两个来试验本文提

出的方法。考虑到用通常的直接法推引赝结构的结构振幅相角并不困难, 试验中并未利用已知的赝结构原子参数。每个试验分成两步。第一步用通常的直接法求出赝结构衍射点的相角; 第二步在此基础上用(6)式推出超结构衍射点的相角。为了节省计算量, 只用二维衍射数据作试验。这并不会降低试验结果的说服力, 因为通常的经验表明, 用二维数据推引结构振幅相角只会比三维数据更难于成功。

实例 1 柱硫锑铅银矿 PbAgSbS_3

根据 Ito 和 Nowacki 测定的结果^[3], 此晶体的超结构属 $P2_1/a$ 空间群。晶胞参数 $a = 7.518 \text{ \AA}$; $b = 12.809 \text{ \AA}$; $c = 5.940 \text{ \AA}$; $\beta = 92.25^\circ$ 。每个单胞含 4 个化学式量, 其中有 6 个独立原子。本试验只引用了 $hk0$ 型共 105 个结构振幅的绝对值。在此倒易平面中, 与赝结构相应的衍射点其指标 $h = 2n$, $k = 3n$ (n 为任意整数)。首先用通常的直接法推出全部 11 个赝结构衍射点的符号。其结果同由赝结构原子参数计算所得完全相同。其次, 选出 9 个强度最大的超结构衍射, 通过(6)式同赝结构衍射建立关系, 确定了其中 5 个超结构衍射的符号。这 5 个超结构衍射同 11 个赝结构衍射一起又进一步确定出另外 9 个超结构衍射的符号。最后, 将上述全部已知符号的结构振幅代入(6)式求解其余的超结构衍射的符号, 结果, 在总共 94 个超结构衍射中求出了 68 个衍射的符号, 其中有 8 个弱衍射是错号 (所谓错号就是同文献[3]给出的最后符号相反)。表 1 列出所得结果的一些统计数字。我们用 $W = |F_p(\mathbf{H}')| \sum_{\mathbf{H}'} |F_p(\mathbf{H})| |F_p(\mathbf{H} - \mathbf{H}')|$ 来表示由(6)式求出的每一个超结构衍射点符号的相对可靠程度。作统计时按 W 分成四种情况。第一种是对全部 $W > 0$ (也就是(6)式右端最少有一个加和项)的衍射点作统计; 第二种至第四种分别对 $W > 0.1\bar{W}$; $W > 0.2\bar{W}$; $W > 0.3\bar{W}$ 的衍射点作统计。其中 \bar{W} 是对所有 $W > 0$ 的衍射求的 W 算术平均值。表 1 中给出属于每种情况的超结构衍射点在全体超结构衍射点总数中所占的百分比, 还给出在各该情况下获得正确符号的百分率。从表 1 可见 W 越大, 获得正确符号的百分率也越大, 但相应的衍射点数则有所减少。当 $W > 0.3\bar{W}$ 时, 相应的衍射点数占总点数的 43.6%, 而此时用(6)式求出的结构振幅符号则全是正确的。考虑到使用直接法时, 一般只要解决 10—30% 的衍射点的相角就可以成功地解出整个结构, 上述结果应该说是相当满意的。

表 1

W	点数比例(%)	正确符号比例(%)
>0	72.2	88.2
$>0.1\bar{W}$	62.8	91.5
$>0.2\bar{W}$	47.9	97.8
$>0.3\bar{W}$	43.6	100

实例 2 硫砷铅矿 $\text{Pb}_{28}\text{As}_{12}\text{S}_{46}$

根据 Ito 和 Nowacki 测定的结果^[4], 该晶体的超结构属 $P2_1/m$ 空间群。晶胞参数 $a = 8.918 \text{ \AA}$; $b = 31.899 \text{ \AA}$; $c = 8.462 \text{ \AA}$; $\beta = 117.79^\circ$ 。每个单胞含 1 个化学式量, 其中有 25 个独立原子。赝结构衍射点的指标 $h = 2n$, $l = 2n$ 。我们分别用 $hk0$ 型衍射和 $0kl$ 型衍射作了试验。

$hk0$ 型衍射点共有 252 个。首先用通常的直接法推出 17 个强度最大的赝结构衍射点的符号; 其次用(6)式推出 14 个强度最大的超结构衍射点的符号; 最后将上述已知符号的结构振幅代入(6)式, 求出其余超结构衍射点的符号。结果, 在 125 个超结构衍射点中求出了 118 个衍射点的符号。其中有 13 个弱衍射是错号。表 2 列出所得结果的一些统计数字。

表 2

W	点数比例(%)	正确符号比例(%)
>0	94.0	89.0
$>0.1\bar{W}$	67.2	98.8
$>0.2\bar{W}$	56.0	100
$>0.3\bar{W}$	46.4	100

$0kl$ 型衍射点共有 222 个。首先用通常的直接法推出 15 个强度最大的赝结构衍射点的符号; 其次用(6)式推出 9 个强度最大的超结构衍射点的符号; 最后将上述已知符号的结构振幅代入(6)式求出其余超结构衍射点的符号。结果, 在全部 98 个超结构衍射点中求出了 72 个衍射点的符号。其中有 15 个弱衍射是错号。表 3 列出所得结果的一些统计数字。

表 3

W	点数比例(%)	正确符号比例(%)
>0	73.5	79.2
$>0.1\bar{W}$	56.1	85.5
$>0.2\bar{W}$	46.9	89.1
$>0.3\bar{W}$	39.8	94.9

表 2 和表 3 的数字表明, 用直接法求解硫砷铅矿的超结构是完全有把握的。

四、结 论

上述试验表明, 同其他方法相比, 用直接法测定晶体的超结构可以避免繁复的尝试, 减少盲目性, 并节省大量的计算时间。

参 考 文 献

- [1] Y. Takéuchi, *Z. Krist.*, **135** (1972), 120.
- [2] T. Ito, *Z. Krist.*, **137** (1973), 399.
- [3] T. Ito and W. Nowacki, *Z. Krist.*, **139** (1974), 85.
- [4] T. Ito and W. Nowacki, *Z. Krist.*, **139** (1974), 161.

SOLVING CRYSTAL SUPERSTRUCTURES BY THE DIRECT METHOD

FAN HAI-FU HE LUO QIAN JIN-ZI LIU SHI-XIANG

ABSTRACT

Superstructures are often observed in inorganic crystals, including many minerals and certain important solid state materials. In diffraction patterns of such crystals, superstructure reflections, which carry information of the structure details, are generally very weak. The common practice in structure determination is, therefore, to ignore the superstructure reflections at first, making use only of the strong pseudostructure reflections to find a pseudostructure to account for the essential structural features. The precise superstructure is then derived on its basis. However, this approach is complicated in consequence of the impossibility to derive the latter directly from the former by means of ordinary techniques of structure refinement. To overcome this difficulty, it is proposed in this paper that the phases of superstructure reflections can be derived directly from those of the pseudostructure reflections. This considerably simplifies the procedure of superstructure determination. Applications to practical structures confirmed the effectiveness of the method.