

УСПЕХИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ

А. И. Китайгородский

За последние 2—3 года появился ряд работ, не успевших быть включёнными в существующие монографии и имеющих принципиальное значение для теории рентгеноструктурного анализа. Представляется интересным подвести некоторые итоги этому бурному развитию и рассмотреть с общих точек зрения возможности и перспективы развития рентгеноструктурного анализа кристаллов.

1. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТА ОПЫТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛА РЯДОМ МЕЖАТОМНЫХ ВЕКТОРОВ

Как известно¹, диффракция рентгеновских лучей на кристалле может рассматриваться как селективное отражение от систем плоскостей кристаллической решётки. Индексами диффракции, нумерующими возникающие лучи, являются целые числа h , k , l . Общий знаменатель индексов является порядком отражения n в формуле Вульфа-Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$, где λ — длина волны рентгеновского луча, θ — угол скольжения, под которым луч падает на систему плоскостей с межплоскостным расстоянием d и кристаллографическими индексами h/n , k/n , l/n .

Условия диффракции удобно представить в пространстве так называемой обратной решётки, узлы которой определяются вектором $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, где $(\mathbf{a}\mathbf{a}^*) = (\mathbf{b}\mathbf{b}^*) = (\mathbf{c}\mathbf{c}^*) = 1$. Диффрагированный луч hkl возникает в том случае, если сфера радиуса $1/\lambda$, проходящая через узел 000, проходит через узел hkl , а радиус сферы, проходящий через 000, совпадает с направлением первичного луча.

При заданной длине волны эффективными в смысле диффракции являются все узлы обратной решётки, которые могут быть пересечены сферой радиуса $1/\lambda$ при каком-нибудь её положении по отношению к осям. Очевидно, что этой областью будет сфера, проведённая радиусом $2/\lambda$ из узла 000.

Интенсивности отражений от различных плоскостей $I(hkl)$ связаны со структурой кристалла. Если в элементарной ячейке кристалла содержится N атомов с относительными (по отношению к длинам рёбер ячейки) координатами x_k, y_k, z_k , то амплитуда диффрактированного луча с индексами hkl , обусловленная рассеянием на атомах одной ячейки — структурная амплитуда — равна

$$F(hkl) = \sum_{k=1}^N f_k e^{2\pi i(hx_k + ky_k + lz_k)},$$

где f_k — амплитуда рассеяния k -м атомом.

Зависимость $I(hkl)$ от $F(hkl)$ устанавливается теорией диффракции. Оказывается возможным из величин интенсивности подсчитать модуль структурной амплитуды.

Зависимость $I(hkl)$ от $|F(hkl)|$ определяется геометрией опыта и свойствами излучения. Эти факторы могут быть учтены вполне точно. Кроме того, для перехода от интенсивности к $|F|$ в принципе необходимо знать поглощение образца. Учёт поглощения требует расчёта интеграла $\int e^{-\mu(s_1 + s_2)} dv$, где μ — коэффициент поглощения, а s_1 и s_2 — пути падающего и рассеянного луча до объёма dv кристалла. Определение фактора поглощения не представляет принципиальных трудностей, однако очень сложно на практике. Наиболее труден учёт мозаичности кристалла, т. е. размера, формы и дисперсии по углам когерентно-рассеивающих блоков. Теория показывает, что в том случае, если весь кристалл представляет собой единый крупный блок, интенсивность диффракции прямо пропорциональна первой степени $|F|$. Если, напротив, кристалл состоит из множества блоков размером порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ см, то интенсивность рассеяния пропорциональна $|F^2|$. Опыт показал, что в подавляющем большинстве случаев интенсивность диффрактированного излучения пропорциональна $|F^2|$.

Если удалось учесть поглощение и нет сомнения в мозаичной структуре кристалла, то величины $|F^2|$ известны исследователю с той же точностью, с какой им измерена интенсивность. Что же касается последней, то при принятии специальных мер можно добиться точности до 1%. Если, однако, поглощение не оценено (а величина его значительна) или интенсивность рассеяния кристаллом нельзя рассматривать как сумму интенсивностей рассеяния отдельных мозаичных блоков, то ошибки в определении $|F^2|$ могут достигнуть многих десятков и даже сотен процентов от измеряемой величины.

Чрезвычайно существенным для практики рентгеноструктурного анализа является то обстоятельство, что грубое определение значений структурных амплитуд мало сказывается на точност

определения межатомных расстояний. Как было показано автором¹, точность в 50% в определении F^2 является вполне хорошей. Более того, к большей точности нет смысла стремиться, так как вынужденный обрыв рядов Фурье, при помощи которых мы изображаем структуру кристалла (см. ниже), вносит более значительную ошибку в определение межатомных расстояний. Это обстоятельство резко упрощает экспериментальную методику рентгеноструктурного анализа, позволяет пренебрегать в большинстве случаев поглощением кристалла, разрешает не интересоваться его мозаичным строением. В соответствии со сказанным определение интенсивностей диффракционных лучей при работе фотографическим методом производится путём оценки на-глаз плотности почернения плёнки.

Итак, несложным расчётом из непосредственных опытных данных можно получить значения $F^2(hkl)$ для всех измеренных диффракционных лучей.

Число этих лучей зависит от степени совершенства порядка в расположении атомов внутри кристалла. При этом базразличны причины несовершенства порядка (тепловые колебания, примеси, искажения решётки и пр.).

Чем выше порядок диффракции, тем меньше эффективное межплоскостное расстояние той системы плоскостей, отражение от которой в первом порядке эквивалентно диффракции hkl . Если средние смещения атомов от положений, занимаемых ими в идеальной решётке, в направлении нормали к отражающим плоскостям равны половине межплоскостного расстояния, то диффракция в соответствующем направлении не имеет места. В этом направлении атомы рассеивают лучи с непрерывно распределёнными фазами, т. е. так, как аморфное, а не кристаллическое вещество. Практически выделяющиеся над фоном диффракционные лучи не будут обнаружены уже и в том случае, когда нормальные смещения достигнут одной четверти соответствующего межплоскостного расстояния.

Амплитуды нулевых колебаний атомов суть величины порядка 0,1 Å. Следовательно, межплоскостные расстояния порядка 0,4 Å являются предельно малыми. Таким образом, сфера радиусом $2,5 \text{ Å}^{-1}$ в пространстве обратной решётки ограничивает все узлы обратной решётки, могущие дать диффракционные лучи.

Если рентгеновское исследование производится при помощи K_{α} излучения молибдена ($\lambda = 0,7 \text{ Å}$), то радиус эффективной области будет уже больше, чем $2,5 \text{ Å}^{-1}$.

Таким образом молибденовое излучение обладает наиболее короткой длиной волны, нужной в рентгеноструктурном анализе. Следует отметить, что для большинства веществ область узлов,

эффективных в отношении диффракции при комнатной температуре, значительно меньше, а именно, порядка $1-1,5 \text{ \AA}^{-1}$.

Самые маленькие элементарные ячейки имеют линейные размеры ячейки порядка $3,5-4 \text{ \AA}$, самые большие (глобулярные белки) $350-400 \text{ \AA}$.

Таким образом вдоль радиуса сферы $2/\lambda$ может уложиться от 10 до 1000 узлов. Правда, по мере увеличения размера ячейки, как правило, уменьшается степень совершенства порядка в расположении атомов. У тех же глобулярных белков диффракция наиболее высокого порядка имеет место от плоскостей с межплоскостными расстояниями $2 \text{ \AA}$ (а не $0,4 \text{ \AA}$!).

Опыт показывает, что хорошо образованные кристаллы могут дать при комнатной температуре 300—3000 диффракционных максимумов. Вероятно, эти числа могут быть увеличены при переходе к исследованиям при низких температурах.

Итак, результатом рентгеновского эксперимента являются несколько сот или несколько тысяч величин $F^2(hkl)$. Какие сведения можно получить о строении кристалла на основе этого огромного цифрового материала?

Прямая связь даётся рядом Фурье

$$A(u, v, w) = \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F^2(hkl) \cos 2\pi(hu + kv + lw),$$

который называется рядом межатомных векторов или сокращённо F^2 -рядом.

Можно показать¹, что функция $A(u, v, w)$ с периодами, равными длинам рёбер (u, v, w — относительные координаты вдоль рёбер a, b, c), может быть представлена в виде следующей суммы:

$$A(u, v, w) = \sum_{p=1}^N \sum_{s=1}^N \Phi_{p, s},$$

где

$$\Phi_{p, s} = \sum_{h, k, l}^{+\infty} f_p f_s e^{2\pi i [h(u-u_{sp}) + k(v-v_{sp}) + l(w-w_{sp})]}.$$

Здесь N — число атомов в ячейке, а u_{sp} , v_{sp} и w_{sp} — проекции межатомного вектора, соединяющего атомы s и p . Таким образом, функцию Φ_{sp} можно назвать функцией межатомного вектора. Эта функция обладает сферической симметрией; максимум её лежит в точке $u = u_{sp}$, $v = v_{sp}$ и $w = w_{sp}$. Высота

максимума равна $\sum_{h, k, l} f_p f_s$; она всегда будет пропорциональной произведению атомных номеров $Z_p Z_s$ атомов p и s .

Если представить атомное рассеяние в виде $f_p = k_p e^{-\alpha_p H}$ и $f_s = k_s e^{-\alpha_s H}$, то, заменив суммирование интегрированием, мы легко убедимся в том, что высота максимума функции межатомного вектора Φ_{ps} пропорциональна $Z_p Z_s$ и обратно пропорциональна $(\alpha_p + \alpha_s)^3$. Если полагать, что амплитуды рассеяния атомами разных сортов, входящих в ячейку, отличаются лишь постоянным множителем (т. е. $\alpha_p = \alpha_s$), то отношение высот максимумов двух функций $\Phi_{p_1 s_1}$ и $\Phi_{p_2 s_2}$ равно $Z_{p_1} Z_{s_1} : Z_{p_2} Z_{s_2}$. Очевидно, что это соотношение будет выполняться, во всяком случае приближенно, в реальных случаях.

Итак, найденная на опыте функция $A(u, v, w)$ является суммой функций межатомных векторов, которые можно провести внутри элементарной ячейки.

В ячейке, на которую приходится N атомов, можно провести N^2 межатомных векторов, из них N тривиальных ($p = s$), т. е. соединяющих атом «сам с собой». Эти N тривиальных функций Φ_{ss} будут иметь максимум в точке 000. Остальные $N(N-1)$ функций $\Phi_{p, s}$, если их максимумы разрешены, дадут нам сведения о всех межатомных векторах, имеющих в структуре.

Функция $A(u, v, w)$ имеет максимумы в тех точках, координаты которых равны проекциям межатомных векторов. Высоты максимумов определяются атомными номерами атомов, образовавших межатомный вектор. Число нетривиальных максимумов в пространстве A -функции равно $N(N-1)$.

В ряде случаев симметрия кристалла может привести к строгому наложению некоторых максимумов. Для того чтобы максимумы совпали, надо, чтобы в кристалле имелись параллельные или антипараллельные межатомные векторы.

Единственная симметрическая операция, переводящая произвольный вектор в антипараллельный, это — операция центра инверсии. Произвольный вектор переводится в параллельный лишь трансляцией.

Итак, при наличии центра инверсии в кристалле каждый межатомный вектор, не проходящий через центр симметрии, преобразуется в антипараллельный. В случае центросимметричного кристалла межатомные векторы разбиваются на две группы — N , проходящих через центр симметрии, и $\frac{N^2}{2} - N$ — пар антипараллельных. Таким образом в пространстве A -функции будут присутствовать N одинарных и $\frac{N^2}{2} - N$ двойных максимумов.

Подчеркнём, что это рассуждение относится к произвольному случаю. Очевидно, что вектор, случайно или благодаря симметрии параллельный оси или плоскости симметрии, будет преобразовываться в параллельный себе.

2. РЯД МЕЖАТОМНЫХ ВЕКТОРОВ И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛА

Функция $A(u, v, w)$ даёт исчерпывающее знание структуры кристаллов (если не считать периодов ячейки и углов между осями ячейки). Она определяет симметрию и структуру кристалла.

а) Симметрия F^2 -ряда и симметрия кристалла

Коэффициенты разложения в ряд функции $A(u, v, w)$ являются величинами действительными и положительными. В соответствии с этим симметрия пространства функции $A(u, v, w)$ зависит от точечной группы кристалла. Действительно, равенство или неравенство интенсивностей отражения от плоскостей hkl , образующих одну форму $\{hkl\}$, характеризует как точечную группу кристалла, так и симметрию пространства функции $A(u, v, w)$.

Нетрудно видеть, что через точку 000 пространства функции $A(u, v, w)$ проходят элементы симметрии точечной группы кристалла с сохранением своего расположения относительно начала координат. Однако, так как интенсивности отражения hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ равны, то к совокупности элементов симметрии кристалла добавляется центр симметрии.

Функция $A(u, v, w)$ является периодической функцией. Следовательно, группа элементов симметрии, проходящих через 000, транслируется в трёх измерениях.

Что же касается трансляционной группы пространства $A(u, v, w)$, то она совпадает с трансляционной группой кристалла.

Из сказанного вытекает данный в табл. 1 перечень² фёдоровских групп пространства функции $A(u, v, w)$. Начало координат пространства всегда находится в центре инверсии.

б) Другие особенности F^2 -ряда и симметрия кристалла

На первый взгляд может показаться, что F^2 -ряд не позволяет судить о пространственной группе кристалла, так как 230 фёдоровских групп кристалла отображаются 23 группами симметрии пространства A -функции.

Это, однако, не так. Дело в том, что от симметрии кристалла зависит не только симметрия A -функции, но и некоторые особенности в распределении максимумов. Каждый элемент симметрии, кроме центра инверсии, имеет в пространстве A -функции соответствующий геометрический образ. Наличие в кристалле

Таблица I

Кристаллическая система	Фёдоровские группы кристалла	Фёдоровская группа пространства $A(u, v, w)$ -функция
Триклинная	Обе триклинные группы	$P1$
Моноклинная	Трансляционная группа P	$P2/m$
	Трансляционная группа C	$C2/m$
Ромбическая	Трансляционная группа P	$Pmmm$
	Трансляционная группа C	$Cmmm$
	Трансляционная группа F	$Fmmm$
	Трансляционная группа J	$Jmmm$
Тетрагональная	Трансляционная группа P классов $4, \bar{4}$ и $4/m$	$P4/m$
	Трансляционная группа J классов $4, \bar{4}$ и $4/m$	$J4/m$
	Трансляционная группа P классов $\bar{4}2m, 42, 4mm$ и $4/mmm$	$P4/mmm$
	Трансляционная группа J классов $\bar{4}2m, 42, 4mm, 4/mmm$	$J4/mmm$
Гексагональная	Трансляционная группа C классов 3 и $\bar{3}$. .	$C\bar{3}$
	Трансляционная группа R классов 3 и $\bar{3}$. .	$R\bar{3}$
	Трансляционная группа C классов $3m, 32, \bar{3}m$	$C\bar{3}m$
	Трансляционная группа R классов $3m, 32, \bar{3}m$	$R\bar{3}m$
	Трансляционная группа C классов $6, 6, 6/m$	$C6/m$
	Трансляционная группа C классов $\bar{6}m2, 6mm, 62$ и $6/mmm$	$C6/mmm$
Кубическая	Трансляционная группа P классов 23 и $m\bar{3}$	$Pm\bar{3}$
	Трансляционная группа F классов 23 и $m\bar{3}$	$Fm\bar{3}$
	Трансляционная группа J классов 23 и $m\bar{3}$	$Jm\bar{3}$
	Трансляционная группа классов $\bar{4}3m, 43$ и $m\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
	Трансляционная группа классов $\bar{4}3m, 43$ и $m\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
	Трансляционная группа J классов $\bar{4}3m, 43$ и $m\bar{3}m$	$Jm\bar{3}m$

поворотной оси означает наличие межатомных векторов, у которых проекция на направление оси равна нулю.

Итак, поворотные оси отображаются в пространстве A -функции максимумами, лежащими в координатной плоскости, перпендикулярной к оси. Наличие в кристалле винтовой оси означает наличие межатомных векторов, проекция которых на направление оси равна винтовому сдвигу ($\frac{1}{2}$ для оси 2_1 , $\frac{1}{3}$ для осей 3_1 и 3_2 , и т. д.). Таким образом, винтовые оси отображаются в пространстве A -функции максимумами, лежащими в плоскостях, перпендикулярных к оси и сдвинутых на $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ или $\frac{1}{6}$ от координатной плоскости.

Плоскости симметрии отображаются в пространстве A -функции максимумами, лежащими на линии. Наличие плоскости зеркальной симметрии означает наличие межатомных векторов, у которых равны нулю обе проекции на эту плоскость. Таким образом, плоскость зеркальной симметрии отображается в пространстве A -функции максимумами, лежащими вдоль координатной линии, перпендикулярной к плоскости симметрии. Наличие плоскости скольжения означает наличие межатомных векторов с компонентами $\frac{1}{2}$ (или $\frac{1}{4}$ в случае плоскостей d) вдоль оси скольжения. Таким образом плоскость скольжения отображается в пространстве A -функции максимумами, расположенными на линии, перпендикулярной к плоскости скольжения и проходящей через середину (или одну четверть для d) отрезка линии скольжения в ячейке; если отбросить случай плоскости d , то линии, отображающие плоскости скольжения, могут иметь в плоскости скольжения координаты $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ или $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Из изложенного следует, что, несмотря на centrosимметричность F^2 -ряда, рассмотрением его можно доказать отсутствие центра симметрии у кристалла.

До последнего времени предполагалось, что рентгеновский эксперимент не позволяет установить отсутствие или наличие центра симметрии. Было показано, что из-за этого 230 фёдоровских групп (следует помнить, что 11 пар из них энантиоморфны) соответствуют 120 рентгеновских дифракционных групп³.

Однако при помощи F^2 -ряда число объективно различных фёдоровских групп может быть доведено до 192. Остальные 38 групп попарно неразличимы. К ним относятся 11 энантиоморфных пар и 8 следующих пар $J23$ и $J2_13_1$, $P3/m$ и $P6/m$, $R3$ и $R\bar{3}$, $P3$ и $P\bar{3}$, $J4$ и $J\bar{4}$, $P4$ и $P\bar{4}$, и $J222$ и $J2_12_12_1$, $P1$ и $P\bar{1}$.

Если, например, сравнить группы $P a$ и $P 2/a$ (C_s^4 и C_{2h}^4), отличающиеся друг от друга лишь центром инверсии (и, следовательно, не различимые по погашениям интерференций), то окажется, что пространства A -функции должны выглядеть различно. В случае первой из упомянутых групп F^2 -ряд приведёт к линии $\frac{1}{2}, v, 0$, вдоль которой должны быть распределены максимумы. В случае группы $P 2/a$, кроме особой линии, возникнет и особая плоскость $u, 0, w$, вдоль которой должны быть распределены максимумы.

Подобное рассмотрение всех пространственных групп позволяет охарактеризовать их следующей таблицей⁴ (табл. II):

Было бы противоположной крайностью полагать, что при принадлежности кристалла к одной из 192-х групп вид F^2 -ряда позволяет однозначно определить симметрию кристалла.

Два ограничения имеют место:

- 1) Можно доказать отсутствие, но не наличие центра инверсии⁵.
- 2) Нельзя отличить истинного элемента симметрии от соответствующего псевдоэлемента симметрии⁶.

Рассмотрим эти положения в некоторых деталях. Если нам известно, что в элементарной ячейке кристалла имеется лишь один атом, находящийся в общем положении, т. е. не на элементе симметрии, то определение пространственной группы действительно однозначно. Нахождение центра инверсии не требует в этом случае даже и рассмотрения F^2 -ряда. Действительно, центр инверсии удваивает кратность пространственной группы. Если известно, что в ячейке 2 атома, то выбор между группами $P a$ и $P 2/a$ однозначно решается в пользу первой.

Допустим, однако, продолжая рассмотрение того же примера, что в ячейке имеется 4 атома. Тогда либо один атом находится в общем положении и симметрия кристалла $P 2/a$, либо два атома находятся в общих положениях и симметрия кристалла $P a$.

Как указывалось выше, число максимумов в случае центросимметрического кристалла равно N одинарных и $\frac{N^2}{2} - N$ двойных, т. е. в нашем примере $4 + 4$. При отсутствии центра симметрии все максимумы одинарные и число их равно $N(N-1)$, т. е. 12.

Если, следовательно, при рассмотрении F^2 -ряда мы находим 12 максимумов, то отсутствие центра инверсии не оставляет сомнения. Если же число максимумов 8, то можно говорить лишь о том, что структура кристалла либо центросимметрична, либо несколько отличается от центросимметричной. Действительно, F^2 -ряд обладает конечной разрешающей способностью, которую можно оценить примерно в $0,5 \text{ \AA}$. Максимумы, более близкие друг к другу, будут сливаться в один.

Кристаллическая система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоровская группа пространства A -функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве A -функции			Образы осей симметрии в пространстве A -функции			
Триклинная	$P1$ $P1$	$P1$	} —	—	—	—	—	—	—
Моноклиная	$P2$ $P2_1$	$P2/m$	—	—	—	—	—	$x0z$	—
	Pm Pc		—	—	$0y0$	—	—	$x\frac{1}{2}z$	—
	—		—	—	$0y\frac{1}{2}$	—	—	—	—
	$P2/c$		—	—	$0y0$	—	—	$x0z$	—
	$P2_1/c$		—	—	$0y\frac{1}{2}$	—	—	$x0z$	—
	—	$C2/m$	—	—	$0y0$	—	—	$x\frac{1}{2}z$	—
	$C2$		—	—	$0y\frac{1}{2}$	—	—	$x\frac{1}{2}z$	—
	Cm Cc		—	—	—	—	—	$x0z$	—
	—		—	—	$0y0$	—	—	—	—
	$C2/m$ $C2/c$		—	—	$0y\frac{1}{2}$	—	—	—	—
	—		—	—	$0y0$	—	—	$x0z$	—
	—		—	—	$0y\frac{1}{2}$	—	—	$x0z$	—

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простра- нства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Ромбическая	$P222$	$Pmmm$	—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—
	$P222_1$	—	—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy\frac{1}{2}$	—
	$P2_12_12_1$	—	—	—	—	$\frac{1}{2}yz$	$x\frac{1}{2}z$	$xy0$	—
	$P2_12_12_1$	—	—	—	—	$\frac{1}{2}yz$	$x\frac{1}{2}z$	$xy\frac{1}{2}$	—
	$Pmm2$	—	$x00_1$	$0y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	$Pmc2_1$	—	$x00$	$0y\frac{1}{2}_1$	—	—	—	$xy\frac{1}{2}_1$	—
	$Pcc2$	—	$x0\frac{1}{2}$	$0y\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—
	$Pma2$	—	$x00_1$	$\frac{1}{2}y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	$Pca2_1$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$\frac{1}{2}y0$	—	—	—	$xy\frac{1}{2}_1$	—
	$Pnc2$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$0y\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—
	$Pmn2_1$	—	$x00$	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2}_1$	—	—	—	$xy\frac{1}{2}_1$	—
	$Pba2$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$\frac{1}{2}y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	$Pna2_1$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_1$	$\frac{1}{2}y0$	—	—	—	$xy\frac{1}{2}_1$	—
	$Pnn2$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—
	$Pmmm$	—	$x00_{1,2}$	$0y0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$0yz_{3,5}$	$x0z_{1,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	$Pnnn$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простран- ства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Ромбическая	<i>Pccm</i>	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$0y\frac{1}{2}_2$	$00z_{3,4}$	$0yz_{2,3}$	$x0z_{1,4}$	$xy0$	—
	<i>Pban</i>	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$\frac{1}{2}y0_2$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$	$0yz$	$x0z$	$xy0_{1,2}$	—
	<i>Pmma</i>	—	$x00_{1,2}$	$0y0_3$	$\frac{1}{2}0z_{4,5}$	$\frac{1}{2}yz_4$	$x0z_{1,5}$	$xy0_{2,3}$	—
	<i>Pnna</i>	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_1$	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}0z$	$0yz$	$x\frac{1}{2}z_1$	$xy0$	—
	<i>Pmna</i>	—	$x00_1$	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2}_2$	$\frac{1}{2}0z_3$	$0yz$	$x0z_{1,3}$	$xy\frac{1}{2}_2$	—
	<i>Pcca</i>	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$0y\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}0z_{2,3}$	$\frac{1}{2}yz_1$	$x0z_{1,3}$	$xy0$	—
	<i>Pbam</i>	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$\frac{1}{2}y0_{2,3}$	$00z_4$	$\frac{1}{2}yz_2$	$x0z_4$	$xy0_{1,3}$	—
	<i>Pccn</i>	—	$x0\frac{1}{2}$	$0y\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_{1,2}$	$\frac{1}{2}yz_1$	$x\frac{1}{2}z_2$	$xy0$	—
	<i>Pbcm</i>	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$0y\frac{1}{2}_{2,3}$	$00z_4$	$0yz_{2,4}$	$x\frac{1}{2}z_1$	$xy\frac{1}{2}_3$	—
	<i>Pnnm</i>	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_1$	$\frac{1}{2}y\frac{1}{2}_2$	$00z$	$\frac{1}{2}yz_2$	$x\frac{1}{2}z_1$	$xy0$	—
	<i>Pmmn</i>	—	$x00_1$	$0y0_2$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_{3,4}$	$\frac{1}{2}yz_2$	$x\frac{1}{2}z_4$	$xy0_{1,2}$	—
	<i>Pbcn</i>	—	$x\frac{1}{2}0$	$0y\frac{1}{2}_1$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_2$	$\frac{1}{2}yz_2$	$x0z$	$xy\frac{1}{2}_1$	—
	<i>Pbca</i>	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$0y\frac{1}{2}_2$	$\frac{1}{2}0z_3$	$\frac{1}{2}yz_3$	$x\frac{1}{2}z_1$	$x0\frac{1}{2}_2$	—
	<i>Pnma</i>	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_{1,2}$	$0y0$	$\frac{1}{2}0z_3$	$\frac{1}{2}yz_3$	$x\frac{1}{2}z_1$	$x0\frac{1}{2}_2$	—
	<i>C222₁</i>	<i>C</i>	—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy\frac{1}{2}$	—
	<i>C222</i>	—	—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—

Кристаллическая система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоровская группа пространства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Ромбическая	<i>Cmm2</i>	—	$x00_1$	$0y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	<i>Cmc2_1</i>	—	$x00$	$0y\frac{1}{2}_1$	—	—	—	$xy\frac{1}{2}_1$	—
	<i>Ccc2</i>	—	$x0\frac{1}{2}$	$0y\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—
		—	—	$0y0_1$	$00z_2$	$0yz_{1,2}$	—	—	—
		—	—	$0y0_1$	$0\frac{1}{2}z_2$	$0yz_{1,2}$	—	—	—
		—	—	$0y\frac{1}{2}_1$	$00z_2$	$0yz_{1,2}$	—	—	—
		—	—	$0y\frac{1}{2}_1$	$0\frac{1}{2}z_2$	$0yz_{1,2}$	—	—	—
	<i>Cmcm</i>	—	$x00_1$	$0y\frac{1}{2}_{2,3}$	$00z_{4,5}$	$0yz_{2,4}$	$x0z_{1,5}$	$xy\frac{1}{2}_8$	—
	<i>Cmca</i>	—	$x00_1$	$0y\frac{1}{2}_{2,3}$	$\frac{1}{2}0z_{4,5}$	$0yz_{2,4}$	$x0z_{1,5}$	$xy\frac{1}{2}_8$	—
	<i>Cmmm</i>	—	$x00_{1,2}$	$0y\frac{1}{2}_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$0yz_{3,5}$	$x0z_{1,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	<i>Cccm</i>	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$0y\frac{1}{2}_2$	$00z_{3,4}$	$0yz_{2,3}$	$x0z_{1,4}$	$xy0$	—
	<i>Cmma</i>	—	$x00_{1,2}$	$0y0_{3,4}$	$\frac{1}{2}0z_5$	$0yz_{3,5}$	$x0z_1$	$xy0_{2,4}$	—
	<i>Ccca</i>	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$0y\frac{1}{2}_2$	$\frac{1}{2}0z_{3,5}$	$0yz_{2,5}$	$x0z_{1,3}$	$xy0$	—
	<i>J222</i> <i>J2_12_12_1</i>	<i>Jmmm</i>	}			$0yz$	$x0z$	$xy0$	—

Кристаллическая система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоровская группа пространства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Ромбическая	<i>Imm2</i>	—	$x00_1$	$0y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	<i>Jba2</i>	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$\frac{1}{2}y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	<i>Jma2</i>	—	$x00_1$	$\frac{1}{2}y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	<i>Jmmm</i>	—	$x00_{1,2}$	$0y0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$0yz_{3,5}$	$x0z_{1,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	<i>Jbam</i>	—	$x\frac{1}{2}0_{1,2}$	$\frac{1}{2}y0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$0yz_{3,5}$	$x0z_{1,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	<i>Jbca</i>	—	$x\frac{1}{2}0_{1,2}$	$0y\frac{1}{2}_{3,4}$	$\frac{1}{2}0z_{5,5}$	$0yz_{3,5}$	$x0z_{1,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	<i>Jmma</i>	—	$x00_{1,2}$	$0y0_{3,4}$	$\frac{1}{2}0z_{5,6}$	$0yz_{3,5}$	$x0z_{1,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	<i>F222</i>	<i>Fmmm</i>	—	—	—	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—
	<i>Fmm2</i>	—	$x00_1$	$0y0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	<i>Fdd2</i>	—	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}y\frac{1}{4}$	—	—	—	$xy0$	—
	<i>Fmmm</i>	—	$x00_{1,2}$	$0y0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$0yz_{3,5}$	$x0z_{1,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	<i>Fddd</i>	—	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}y\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}z$	$0yz$	$x0z$	$xy0$	—

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простра- нства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Тетрагональная	$P4$	$P4/m$	—	—	—	—	—	$xy0$	—
	$P4$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$P4_1$	—	—	—	—	—	—	—	—
	$P4_3$	—	—	—	—	—	—	$xy^{1/4}$	$xy^{1/2}$
	$P4_2$	—	—	—	—	—	—	$xy0$	$xy^{1/2}$
	$P4/m$	—	—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—
	$P4_2/m$	—	—	—	$00z$	—	—	$xy0$	$xy^{1/2}$
	$P4_1/n$	—	—	—	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	—	—	$xy0$	—
	$P4_2/n$	—	—	—	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	—	—	$xy0$	$xy^{1/2}$
	$J\bar{4}$	$J\bar{4}/m$	}	—	—	—	—	$xy0$	—
	$J\bar{4}$	—		—	—	—	—	$xy0$	$xy^{1/4}$
	$J\bar{4}_1$	—		—	—	—	—	$xy0$	—
	$J\bar{4}/m$	—		—	—	$00z$	—	$xy0$	—
	$J\bar{4}_1/a$	—	—	—	$\frac{1}{2} 0z$	—	—	$xy0$	$xy^{1/4}$

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простран- ства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Тетрагональная	$P422$	$P4/mmm$	—	—	—	$x0z$	xxz	$xy0$	—
	$P4_12$	—	—	—	—	$x\frac{1}{2}z$	xxz	$xy0$	—
	$P4_122$	—	}	—	—	$x0z$	xxz	$xy\frac{1}{4}$	$xy\frac{1}{2}$
	$P4_322$	—		—	—	$x\frac{1}{2}z$	xxz	$xy\frac{1}{4}$	$xy\frac{1}{2}$
	$P4_12_12$	—		—	—	$x0z$	xxz	$xy0$	$xy\frac{1}{2}$
	$P4_32_12$	—		—	—	$x\frac{1}{2}z$	xxz	$xy0$	$xy\frac{1}{2}$
	$P4_222$	—		—	—	$x0z$	xxz	$xy0$	$xy\frac{1}{2}$
	$P4_22_12$	—		—	—	$x\frac{1}{2}z$	xxz	$xy0$	$xy\frac{1}{2}$
	$P4mm$	—	$x00_1$	$xx0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	$P4bn$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$xx0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	$P4_2cm$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$xx0_2$	—	—	—	$xy0_2$	$xy\frac{1}{2}_1$
	$P4_2nm$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_1$	$xx0$	—	—	—	$xy0_2$	$xy\frac{1}{2}_1$
	$P4cc$	—	$x0\frac{1}{2}$	$xx\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—
	$P4nc$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$xx\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—
	$P4_2mc$	—	$x00_1$	$xx\frac{1}{2}_2$	—	—	—	$xy0_1$	$xy\frac{1}{2}_2$
	$P4_2bc$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$xx\frac{1}{2}_2$	—	—	—	$xy0_1$	$xy\frac{1}{2}_2$

Кристаллическая система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоровская группа пространства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Тетрагональная	$P\bar{4}2m$	—	—	$xx0_1$	—	$x0z$	—	$xy0_1$	—
	$P\bar{4}2c$	—	—	$xx\frac{1}{2}$	—	$x0z$	—	$xy0$	—
	$P\bar{4}2_1m$	—	—	$xx0_1$	—	$x\frac{1}{2}z$	—	$xy0_1$	—
	$P\bar{4}2_1c$	—	—	$xx\frac{1}{2}$	—	$x\frac{1}{2}z$	—	$xy0$	—
	$P\bar{4}m2$	—	$x00_1$	—	—	—	xxz	$xy0_1$	—
	$P\bar{4}c2$	—	$x0\frac{1}{2}$	—	—	—	xxz	$xy0$	—
	$P\bar{4}b2$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	—	—	—	xxz	$xy0_1$	—
	$P\bar{4}n2$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	—	—	—	xxz	$xy0$	—
	$P4/mmm$	—	$x00_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x0z_{1,5}$	$xxz_{3,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	$P4/mcc$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$xx\frac{1}{2}_2$	$00z_{3,4}$	$x0z_{1,3}$	$xxz_{2,4}$	$xy0$	—
	$P4/nbm$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$xx0_{2,3}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_4$	$x0z$	$xxz_{2,4}$	$xy0_{1,3}$	—
	$P4/nnc$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$xx\frac{1}{2}_1$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_2$	$x0z$	$xxz_{1,2}$	$xy0$	—
	$P4/mbm$	—	$x\frac{1}{2}0_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_5$	$x\frac{1}{2}z_1$	$xxz_{3,5}$	$xy0_{2,4}$	—
	$P4/mnc$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_1$	$xx\frac{1}{2}_2$	$00z_8$	$x\frac{1}{2}z_1$	$xxz_{2,3}$	$xy0$	—
	$P4/nmm$	—	$x00_1$	$xx0_{2,3}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_{4,5}$	$x\frac{1}{2}z_4$	$xxz_{2,5}$	$xy0_{1,3}$	—
	$P4/ncc$	—	$x0\frac{1}{2}$	$xx\frac{1}{2}_1$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_{2,3}$	$x\frac{1}{2}z_2$	$xxz_{1,3}$	$xy0$	—
	$P4_2/mmc$	—	$x00_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x0z_{1,5}$	$xxz_{3,6}$	$xy0_{2,4}$	$xy\frac{1}{2}$

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простран- ства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Тетрагональная	$P4_2/mcm$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$xx0_{2,3}$	$00z_{4,5}$	$x0z_4$	$xxz_{2,5}$	$xy0_3$	$xy\frac{1}{2}_1$
	$P4_2/nbc$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	$xx\frac{1}{2}_{2,3}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_4$	$x0z$	$xxz_{2,4}$	$xy0_1$	$xy\frac{1}{2}_3$
	$P4_2/nnm$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_1$	$xx0_{2,3}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_4$	$x0z$	$xxz_{2,4}$	$xy0_3$	$xy\frac{1}{2}_1$
	$P4_2/mbc$	—	$x\frac{1}{2}0_{1,2}$	$xx\frac{1}{2}_{3,4}$	$00z_5$	$x\frac{1}{2}z_1$	$xxz_{3,5}$	$xy0_2$	$xy\frac{1}{2}_4$
	$P4_2/mnm$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_5$	$x\frac{1}{2}z_1$	$xxz_{3,5}$	$xy0_4$	$xy\frac{1}{2}_2$
	$P4_2/nmc$	—	$x00_1$	$xx\frac{1}{2}_{2,3}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_{5,6}$	$x\frac{1}{2}z_5$	$xxz_{2,6}$	$xy0_1$	$xy\frac{1}{2}_3$
	$P4_2/ncm$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$xx0_{2,3}$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}z_{5,6}$	$x\frac{1}{2}z_5$	$xxz_{2,6}$	$xy0_3$	$xy\frac{1}{2}_1$
	$J422$	$J4/mmm$	—	—	—	$x0z$	xxz	$xy0$	—
	$J4_122$	—	—	—	—	$x0z$	xxz	$xy0$	xy^1_1
	$J4mm$	—	$x00_1$	$xx0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	$J4cm$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$xx0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—
	$J4_1md$	—	$x00_1$	$x/x + \frac{1}{2}i^1_{1,2}$	—	—	—	$xy0_1$	$xy^1_{1,2}$
	$J4_1cd$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	$x/x + \frac{1}{2}i^1_{1,2}$	—	—	—	$xy0_1$	$xy^1_{1,2}$
	$J\bar{4}m2$	—	$x00_1$	—	—	—	xxz	$xy0_1$	—
	$J\bar{4}c2$	—	$x0\frac{1}{2}_1$	—	—	—	xxz	$xy0_1$	—

Кристаллическая система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоровская группа пространства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции			
Тетрагональная	$\bar{J}42m$	—	—	$xx0_1$	—	$x0z$	—	$xy0_1$	—
	$\bar{J}42d$	—	—	$x/x + \frac{1}{2}l_1$	—	$x0z$	—	$xy0$	—
	$J4/mmm$	—	$x00_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x0z_{1,5}$	$xxz_{3,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	$J4/mcm$	—	$x0\frac{1}{2}_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x0z_{1,5}$	$xxz_{3,6}$	$xy0_{2,4}$	—
	$J4/amd$	—	$x00_{1,2}$	$x/x + \frac{1}{2}l_1$	$\frac{1}{2}0z_4$	$x0z_{1,4}$	xxz	$xy0_2$	$xy^{1/2}_{1,2}$
	$J4/acd$	—	$x0\frac{1}{2}_{1,2}$	$x/x + \frac{1}{2}l_1$	$\frac{1}{2}0z_4$	$x0z_{1,4}$	xxz	$xy0_2$	$xy^{1/2}_{1,2}$
Гексагональная	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$	}	—	—	—	—	$xy0$	—
	$P3$	—		—	—	—	—	—	—
	$P3_1$	—		—	—	—	—	$xy^{1/3}_3$	—
	$P3_1$	—		—	—	—	—	—	—
	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	}	—	—	—	—	$xy0$	—
	$R3$	—		—	—	—	—	—	—
	$P321$	$P\bar{3}m1$	}	—	—	$x2xz$	—	$xy0$	—
	$P3_121$	—		—	—	$x2xz$	—	$xy^{1/3}_3$	—
	$P3_221$	—		—	—	—	—	—	—

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простра- нства A-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве A-функций				Образы осей симметрии в пространстве A-функции			
Гексагональная	$P3m1$	—	—	$xx0_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	—
	$P3c1$	—	—	$xx\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—
	$P\bar{3}m1$	—	—	$xx0_1$	—	$x2xz$	—	$xy0_1$	—	—
	$P\bar{3}c1$	—	—	$xx\frac{1}{2}$	—	$x2xz$	—	$xy0$	—	—
	$P312$	$P\bar{3}1m$	—	—	—	—	xxz	$xy0$	—	—
	$P3_412$		—	—	—	—	xxz	$xy^{1/2}$	—	—
	$P3_212$		—	—	—	—	—	—	—	—
	$P31m$		$x2x0_1$	—	—	—	—	$xy0_1$	—	—
	$P31c$		$x2x\frac{1}{2}$	—	—	—	—	$xy0$	—	—
	$P\bar{3}1m$		$x2x0_1$	—	—	—	xxz	$xy0_1$	—	—
	$P\bar{3}1c$		$x2x\frac{1}{2}$	—	—	—	xxz	$xy0$	—	—
	$R32$	$R\bar{3}m$	—	—	—	$x2xz$	—	$xy0$	—	—
	$R\bar{3}m$		—	$xx0_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	—
	$R3c$		—	$xx\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	—

Кристаллическая система	Федоровская группа кристалла	Федоровская группа пространства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции				
Гексагональная	$R\bar{3}m$	—	—	$xx0_1$	—	$x2xz$	—	$xy0_1$	—	—
	$R\bar{3}c$	—	—	$xx\frac{1}{2}$	—	$x2xz$	—	$xy0$	—	—
	$P\bar{6}$	$P\bar{6}/m$	—	—	—	—	—	$xy0$	—	—
	$P6_1$	—	—	—	—	—	—	$xy^{1/6}$	$xy^{1/3}$	$xy^{1/2}$
	$P6_5$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$P6_2$	—	—	—	—	—	—	$xy0$	$xy^{1/3}$	—
	$P6_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$P6_3$	—	—	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy^{1/2}$
	$P\bar{6} = P3/m$	—	—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—	—
	$P6/m$	—	—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—	—
	$P6_3/m$	—	—	—	$00z$	—	—	$xy0$	—	$xy^{1/2}$
	$P622$	$P6/mmm$	—	—	—	$x2xz$	xxz	$xy0$	—	—
	$P6_122$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$P6_522$	—	—	—	—	$x2xz$	xxz	$xy^{1/6}$	$xy^{1/3}$	$xy^{1/2}$

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простран- ства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции				
Гексагональная	$P6_22$		—	—	—	$x2xz$	xxz	$xy0$	$xy^{1/2}$	$xy^{1/2}$
	$P6_422$					$x2xz$	xxz	$xy0$	—	
	$P6_322$					—	—	—	—	
	$P6mm$	—	$x2x0_1$	$xx0_2$	—	—	—	$xy0_{1,2}$	—	—
	$P6cc$	—	$x2x^{1/2}$	$xx^{1/2}$	—	—	—	$xy0$	—	—
	$P6_3cm$	—	$x2x0_1$	$xx^{1/2}_2$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy^{1/2}_2$
	$P6_3mc$	—	$x2x^{1/2}_1$	$xx0_2$	—	—	—	$xy0_2$	—	$xy^{1/2}_1$
	$P6m2$	—	—	$xx0_{1,2}$	—	—	xxz_1	$xy0_2$	—	—
	$P6c2$	—	—	$xx^{1/2}_1$	—	—	xxz_1	$xy0$	—	—
	$P62m$	—	$x2x0_{1,2}$	—	—	$x2xz_1$	—	$xy0_2$	—	—
	$P62c$	—	$x2x^{1/2}_1$	—	—	$x2xz_1$	—	$xy0$	—	—
	$P6/mmm$	—	$x2x0_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x2xz_{1,5}$	$xxz_{3,6}$	$xy0_{2,4}$	—	—
	$P6/mcc$	—	$x2x^{1/2}_1$	$xx^{1/2}_2$	$00z_{3,4}$	$x2xz_{1,3}$	$xxz_{2,4}$	$xy0$	—	—
	$P6_3/mcm$	—	$x2x0_{1,2}$	$xx^{1/2}_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x2xz_{1,5}$	$xxz_{3,6}$	$xy0_2$	—	$xy^{1/2}_4$
	$P6_3/mmc$	—	$x2x^{1/2}_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	$00z_{5,6}$	$x2xz_{1,5}$	$xxz_{3,6}$	$xy0_4$	—	$xy^{1/2}_2$

Кристаллическая система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоровская группа пространства A -функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве A -функции			Образы осей симметрии в пространстве A -функции				
Кубическая	$P23$	$Pm3$	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$P2_13$	—	—	—	—	—	$xy\frac{1}{2}$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pm3$	—	$x00_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pn3$	—	$x\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pa3$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	—	—	—	$xy\frac{1}{2}_1$	—	$xy(x+y)$	—
	$J23$	$Jm3$	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$J2_13$	—								
	$Jm3$	—	$x00_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
	$Ja3$	—	$x\frac{1}{2}0_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
	$F23$	$Fm3$	—	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$Fm3$	—	$x00_1$	—	—	—	$xy0_1$	—	$xy(x+y)$	—
	$Fd3$	—	$x\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	—	—	—	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$P432$	$Pm3m$	—	—	—	xxz	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$P4_232$	—	—	—	—	xxz	$xy0$	$xy\frac{1}{2}$	$xy(x+y)$	—

Кристаллич. система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоров- ская группа простран- ства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции					
Кубическая	$P4_32$ $P4_132$	— —	}	—	—	—	xxz	$xy^{1/4}$	$xy^{1/2}$	$xy(x+y)$	—
	$P43m$ $P\bar{4}3n$	— —		— —	$xx0_1$ $xx^{1/2}$	— —	— —	$xy0_1$ $xy0$	— —	$xy(x+y)$ $xy(x+y)$	— —
	$Pm3m$	—	}	$x00_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	—	$xxz_{1,3}$	$xy0_{2,4}$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pn3n$	—		$x^{1/2} \frac{1}{2}_1$	$xx^{1/2}_2$	—	$xxz_{1,2}$	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$Pn3n$	—		$x00_{1,2}$	$xx^{1/2}_{3,4}$	—	$xxz_{1,3}$	$xy0_2$	$xy^{1/4}_4$	$xy(x+y)$	—
	$Pn3m$	—		$x^{1/2} \frac{1}{2}_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	—	$xxz_{1,3}$	$xy0_4$	$xy^{1/2}_2$	$xy(x+y)$	—
	$J432$ $J4_132$	$Jm3m$ —	— —	— —	— —	— —	xxz xxz	$xy0$ $xy0$	— $xy^{1/4}$	$xy(x+y)$ $xy(x+y)$	— —
	$\bar{J}43n$ $\bar{J}43d$	— —	— —	$xx0_1$ $x(x + \frac{1}{2})^{1/4}_1$	— —	— —	$xy0_1$ $xy0$	— —	$xy(x+y)$ $xy(x+y)$	— —	
	$Jm3m$ $Ja3d$	— —	}	$x00_{1,2}$ $x^{1/2}0_1$	$xx0_{3,4}$ $x(x + \frac{1}{2})^{1/2}_{1/2}$	— —	$xxz_{1,3}$ xxz	$xy0_{2,4}$ $xy0_1$	— $xy^{1/2}_2$	$xy(x+y)$ $xy(x+y)$	— —

Кристаллическая система	Фёдоровская группа кристалла	Фёдоровская группа пространства А-функции	Образы плоскостей симметрии в пространстве А-функции			Образы осей симметрии в пространстве А-функции				
Кубическая	$F\bar{4}32$	$Fm\bar{3}m$	—	—	—	xxz	$xy0$	—	$xy(x+y)$	—
	$F\bar{4}32$	—	—	—	—	xxz	$xy0$	$xy^{1/2}$	$xy(x+y)$	—
	$F4\bar{3}m$	—	—	$xx0_{1,2}$	—	xxz_1	$xy0_2$	—	$xy(x+y)$	—
	$F4\bar{3}c$	—	—	$xx\frac{1}{2}_{1,2}$	—	xxz_1	$xy0_2$	—	$xy(x+y)$	—
	$Fm\bar{3}n$	—	$x00_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	—	$xxz_{1,3}$	$xy0_{2,4}$	—	$xy(x+y)$	—
	$Fm\bar{3}c$	—	$x00_{1,2}$	$xx\frac{1}{2}_{3,4}$	—	$xxz_{1,3}$	$xy0_{2,4}$	—	$xy(x+y)$	—
	$Fd\bar{3}m$	—	$x^{1/2}1_{1,2}$	$xx0_{3,4}$	—	$xxz_{1,3}$	$xy0_4$	$xy^{1/2}$	$xy(x+y)$	—
	$Fd\bar{3}c$	—	$x^{1/2}1_{1,2}$	$xx\frac{1}{2}_{3,4}$	—	$xxz_{1,3}$	$xy0_4$	$xy^{1/2}$	$xy(x+y)$	—

Примечание к таблице II. Таблица составлена на основе принципов, изложенных в тексте. В первой графе приведено название кристаллической системы. Во второй графе — символ и установка фёдоровской группы. В третьей графе приводится фёдоровская группа пространства А-функции.

В следующей графе приводятся максимумы F^2 -ряда, лежащие на линиях, параллельных осям координат. Эти максимумы суть образы плоскостей симметрии, перпендикулярных соответственно к осям x , y и z в принятой установке фёдоровской группы. Приведены лишь независимые максимумы; остальные могут быть получены из приведённых применением элементов симметрии фёдоровской группы пространства А-функции.

В последней графе приведены образы осей симметрии. И здесь, разумеется, приведены лишь независимые максимумы F^2 -ряда. Пространственные группы, неразличимые по распределению максимумов в F^2 -ряду, отмечены парантезом (см. текст).

Индексы у координатных троек поставлены для того, чтобы показать, какие двумерные сечения последней графы содержат в себе одномерные сечения предпоследней графы. Совокупность данных, приведённых в двух последних графах, есть не что иное, как перечень симметрически независимых максимумов в пространстве A -функции, создаваемых одним атомом, находящимся в общем положении. Так, например, если в фёдоровской группе $Pbam$ имеется один атом в общем положении (т. е., так как кратность группы 8, всего 8 атомов в ячейке), то F^2 -ряд даст максимумы на линиях $x\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}y0$ и $00z$, на плоскостях — $\frac{1}{2}yz$, $x0z$ и $xy0$, а также, разумеется, максимум в общем положении.

Относительные высоты максимумов нетрудно подсчитать. Всего межатомных векторов $8 \times 7 = 56$, причём на независимую часть пространства A -функции приходится 7 максимумов. Из них один в общем положении, соответствующий вектору, соединяющему centrosymmetричные атомы. Высоту этого максимума примем за единицу. Атомы, связанные плоскостями симметрии, дают межатомный вектор, параллельный двум другим плоскостям симметрии. Эти векторы встречаются по 4 параллельных. Следовательно, максимумы на линиях будут иметь высоту 4 единицы; они представляют собой как бы четвёрку слившихся максимумов. На независимую долю пространства A -функции приходится по $\frac{1}{4}$ от каждого такого слившегося максимума, т. е. по одному максимуму.

Максимумы на плоскостях имеют высоту 2 единицы. Каждый максимум образован двумя межатомными векторами.

Описание F^2 -рядов, приведённое в таблице, не является полным. Для специального издания следовало бы порекомендовать такой способ описания пространства A -функции, соответствующей кристаллу фёдоровской группы. Фёдоровская группа характеризуется несколькими расположениями точек (несколькими частными и одним общим) $a, b, c, d, \dots$. Каждое положение, если оно заполнено атомами, даёт в пространстве A -функции типичную комбинацию максимумов aa , если лишь одно это положение занято — и, кроме того, $ab, ac, ad, \dots$, если атомами заняты и другие положения.

Следовательно, пространство A -функции, соответствующее фёдоровской группе, например с четырьмя возможными положениями a, b, c, d , надо характеризовать заданием 10 типов распределений максимумов

aa	ab	ac	ad
	bb	bc	bd
		cc	cd
			dd

В приведённой таблице нехватает также относительных высот максимумов.

Таким образом, как и в других физических методах определения центра инверсии, рентгеновским методом можно установить отсутствие, но нельзя утвердить наличие центра инверсии.

Переходим к рассмотрению второго ограничения метода рентгеновской дифракции в установлении симметрии кристалла.

Мы говорили о том, что ось симметрии отображается в пространстве A -функции максимумами, лежащими на плоскости, а плоскость симметрии — максимумами, лежащими на оси. Однако максимумы, лежащие в плоскостях, возникнут в пространстве A -функции и в том случае, если в кристалле имеются симметрически не связанные атомы, расположенные в одной и той же плоскости (псевдоповоротная ось) или в плоскостях, сдвинутых на $\frac{1}{2}$ периода (псевдоось 2_1) и т. д. Так же точно F^2 -ряд будет имитировать плоскости симметрии, если в кристалле имеются атомы, расположенные вдоль одной линии (зеркальная псевдоплоскость симметрии) или на двух параллельных линиях, сдвинутых на половину трансляции (псевдоплоскость скольжения).

Из сказанного следует, что и здесь, как и в случае центра инверсии, можно рентгеновской дифракцией строго доказать отсутствие, но не наличие элементов симметрии. Отсутствие максимумов вдоль линий или плоскостей пространства A -функции является строгим доказательством отсутствия соответствующих элементов симметрии.

Явление псевдосимметрии не так уж распространено. Однако всё же следует иметь в виду, что определение пространственной группы в ряде случаев может быть невозможным без привлечения кристаллохимических правил или без доведения структурного анализа «до конца», т. е. вплоть до нахождения координат атомов в ячейке.

в) Гауссово распределение значений F

В определении симметрии кристалла и ещё для некоторых целей, о которых сказано ниже, может помочь нахождение среднего значения $|F|^2$ для всех промеренных порядков дифракции hkl . Выражение $|F|^2$ запишем в виде

$$|F|^2 = \left(\sum_{j=1}^N f_j \cos \alpha_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N f_j \sin \alpha_j \right)^2,$$

где f_j — атомный фактор атома j , а $\alpha_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$, x_j, y_j, z_j — координаты атома j в ячейке, N — число атомов в ячейке.

Предположим, что суммы $A = \sum f_j \cos \alpha_j$ и $B = \sum f_j \sin \alpha_j$ — действительная и мнимая части структурной амплитуды — являются переменными (для разных hkl), принимающими с равной

вероятностью любые и притом не зависящие друг от друга значения.

В какой мере справедливо это исходное положение, мы обсудим ниже.

Средние значения A и B равны нулю. Средние значения A^2 и B^2 мы найдём без труда:

$$\overline{A^2} = \sum_{j=1}^N f_j^2 \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos^2 \alpha_j d\alpha_j + \sum_{j \neq k}^N f_j f_k \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha_j \cos \alpha_k d\alpha_j d\alpha_k.$$

Двойная сумма равна нулю и, следовательно,

$$\overline{A^2} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N f_j^2;$$

аналогично и

$$\overline{B^2} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N f_j^2.$$

Таким образом

$$\overline{F^2} = \sum_{j=1}^N f_j^2.$$

Если, как мы это предположили, величины A и B беспорядочно распределены среди разных порядков отражений, то в отношении этих величин имеет место гауссово распределение.

Если обозначить через $P(A) dA$ долю структурных амплитуд, чьи действительные части лежат между A и $A + dA$, то, как известно,

$$P(A) = \frac{1}{m \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{A^2}{2m^2}},$$

где $m = \sqrt{\overline{A^2}}$. Аналогичное равенство имеет место для мнимых частей структурных амплитуд.

Доля отражений hkl , значение F^2 которых лежит в пределах от F^2 до $F^2 + d(F^2)$, связано с $P(A)$ и $P(B)$ следующим образом. Доля отражений hkl , для которых A лежит в границах $A + dA$ и B одновременно в границах от B до $B + dB$, равна

$$P(A) P(B) dA dB = (\pi \Delta)^{-1} e^{-\frac{A^2 + B^2}{\Delta}} dA dB,$$

где

$$\Delta = \sum_{j=1}^N f_j^2.$$

Для того чтобы найти $P(F^2)d(F^2)$, надо проинтегрировать это выражение по кольцу, лежащему в плоскости переменных A, B , с радиусами от F^2 до $F^2 + d(F^2)$. Интегрирование сводится к умножению на площадь кольца. Итак,

$$P(F^2) = \Delta^{-1} e^{-\frac{F^2}{\Delta}}.$$

Мы вели наше рассуждение для кристалла, не обладающего центром симметрии. Покажем, что функция $P(F^2)$ изменит вид в том случае, если кристалл будет обладать центром инверсии. Действительно, в этом случае

$$|F^2| = 4 \left(\sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos \alpha_j \right)^2,$$

так как атомы попарно связаны центром симметрии.

$$|\overline{F^2}| = 4 \cdot \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N/2} f_j^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 = \Delta,$$

т. е. среднее значение $|\overline{F^2}|$ такое же, что и для общего случая.

И здесь мы допускаем, что F (равное A , так как мнимой части у структурной амплитуды теперь нет) имеет гауссово распределение по различным порядкам дифракции hkl , т. е.

$$P_c(F) dF = \frac{1}{m_c \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{F^2}{2m_c^2}} dF,$$

где $m_c = \sqrt{|\overline{F^2}|} = \Delta^{\frac{1}{2}}$. Заменяя dF на $d(F^2)$, получим:

$$P_c(F^2) = (2\pi \Delta F^2)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{F^2}{2\Delta}}.$$

Мы приходим к интересному результату⁸, заключающемуся в том, что распределение F^2 по величинам среди всех hkl имеет разный вид для кристаллов, обладающих и не обладающих центром инверсии. В кристаллах с центром инверсии доля слабых отражений значительно больше.

Вместо того, чтобы строить гауссово распределение, можно удовлетвориться подсчётом отношений

$$\frac{|\overline{F}|}{|\overline{F^2}|} = 3.$$

Для кристалла без центра симметрии

$$|\overline{F}| = \Delta^{-1} \int_0^{\infty} F e^{-\frac{F^2}{\Delta}} d(F^2) = \frac{1}{2} (\pi \Delta)^{\frac{1}{2}},$$

для центросимметричного кристалла

$$|\overline{F}| = (2\pi\Delta)^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{F^2}{2\Delta}} d(F^2) = (2\Delta/\pi)^{\frac{1}{2}},$$

откуда

для кристалла без центра симметрии $\epsilon = \frac{\pi}{4} = 0,785$

и

для кристалла с центром симметрии $\epsilon = \frac{2}{\pi} = 0,637$.

На первый взгляд мы получаем в распоряжение блестящий способ нахождения центра симметрии в кристалле. Однако при ближайшем рассмотрении становится ясным, что этот способ во всяком случае не лучше⁵ существующих.

Действительно, при подсчёте гауссовой кривой для нецентросимметричного кристалла предполагалось, что распределение величин A и B в плоскости переменных AB носит круговой характер. Разумеется, такое положение не будет иметь места для кристаллов, расположение атомов которых мало отличается от центросимметричного. Представим себе, например, что некоторая доля атомов в ячейке находится в положениях, связанных между собой центром симметрии. В этом случае среднее значение A^2 будет больше среднего значения B^2 . Распределение величин A и B будет обладать не круговой, а эллиптической симметрией. Можно смело утверждать, что возможны эллиптические распределения с отношением осей от единицы до нуля (линия — случай центросимметричного кристалла). Поэтому величины ϵ могут принимать любые значения в пределах от 0,785 до 0,637.

Можно предположить существование «идеально нецентросимметричных» кристаллов, у которых величины распределены в комплексной плоскости по кругу. Такие кристаллы, вероятно, обладают чёткими пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и пр. эффектами. Поэтому естественно, что для ряда оптически активных веществ описанный метод привёл к значениям ϵ порядка 0,64—0,70. Также естественно, что заведомо центросимметричные кристаллы дали отношение порядка 0,76—0,79⁹.

Однако, как и следовало ожидать, метод отказывает именно там, где решение проблемы нетривиально. Трифенилфосфор, содержащий 4 молекулы в моноклинной ячейке, был отнесён на основании анализа значений ϵ к пространственной группе $P2_1/a$.

Это должно быть неверно: как и во многих аналогичных случаях, упаковка молекул в основной для органических веществ пространственной группе $P2_1/a$ бывает затруднена. Тогда происходит потеря симметрии — ось 2_1 (или, что эквивалентно, центр инверсии) теряется и образуется группа Pc с четырьмя молекулами (2 неэквивалентные) в ячейке. Молекулы в таком кристалле весьма плотно упакованы и расположение их мало отличается от упаковки с центром инверсии.

Правила органической кристаллохимии¹⁰, исключая группу $C_{2h}^4 (= P2/a)$ из числа пригодных для органического кристалла, являются в этом случае более серьезным средством суждения об отсутствии центра симметрии. Трудно высказать критерий «степени» центросимметричности кристалла, если иметь в виду произвольность начального допущения теории — равномерного и независимого распределения величин A и B . Неизбежные ошибки опыта могут также в значительной степени исказить значение ϵ . Достаточно ошибки порядка 10% для того, чтобы определение центра инверсии описанным методом стало невозможным.

Как бы то ни было, здесь, как и в других методах, при точной работе можно опровергнуть наличие центра инверсии. Однако никакой эксперимент не позволит доказать наличие центра симметрии. Структура всегда может быть близкой к центросимметричной.

На основе анализа распределения интенсивностей для отражений hkl , зональных и разных порядков отражения от той же плоскости, можно выносить суждения не только о центрах симметрии, но и в отношении других элементов симметрии. Подобный метод разработан¹¹, однако, по нашему мнению, он представляет малый интерес.

Всё же существенно, что определение ϵ может помочь в определении фёдоровской группы там, где отказывает метод F^2 -рядов. Из 8 неразличимых пар 6 могут быть в принципе различены описанным методом. Это те пары групп, которые отличаются центром инверсии. Невозможно различить лишь следующие две пары $J23$ и $J2_13$, а также $J222$ и $J2_12_12_1$.

г) Заключение

Те 8 пар фёдоровских групп, которые характеризуются одинаковым распределением максимумов по линиям и плоскостям пространства A -функции и, вообще говоря, неразличимы методом F^2 -рядов, дадут, разумеется, отличные друг от друга A -функции. Здесь, однако, определение фёдоровской группы потребует знания каких-то элементов структуры. То же самое относится и к другим ограничениям описанного метода.

Итак, 219 фёдоровских группам (исключая 11 энантиоморфных) соответствуют 217 рентгеновских групп (пары J_{222} и $J_{2,2,2,2}$, а также J_{23} и $J_{2,3}$ составляют две рентгеновские группы).

Однако однозначное определение фёдоровской группы по рентгеновской группе из-за ограниченной разрешающей способности F^2 -ряда может быть возможным не всегда. В любом случае можно доказать отсутствие элемента симметрии, в наличии же элемента симметрии можно быть уверенным лишь тогда, когда определено расположение атомов в ячейке.

Случаи псевдосимметрии встречаются как будто бы довольно редко; поэтому суждения о наличии винтовых осей и плоскостей скольжения по погашениям или по скоплениям максимумов на линиях и плоскостях пространства A -функции достаточно обоснованы в подавляющем большинстве случаев.

Ничего нельзя сказать о том, насколько часто встречаются в природе нецентросимметричные кристаллы, близкие к центросимметричным — слишком мало число изученных методом F^2 -рядов нецентросимметричных кристаллов.

Из сказанного ясно большое значение общих идей кристаллохимии и, прежде всего, идеи плотной упаковки в определении пространственных групп. В случае, например, органических кристаллов можно с уверенностью отрицать на основе правил органической кристаллохимии существование в кристалле плоскостей зеркальной симметрии пакующих молекулы. Более сложный характерный пример трифенилфосфора был приведен выше.

3. РЯД МЕЖАТОМНЫХ ВЕКТОРОВ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА

При произвольно выбранном начале координат структура кристалла характеризуется совокупностью векторов $\mathbf{r}_i$ ($i = 1, \dots, N$), где N — число атомов в элементарной ячейке, а $\mathbf{r}_i$ — вектор, соединяющий начало координат с атомом i -элементарной ячейки.

Ряд межатомных векторов характеризуется совокупностью межатомных векторов $\mathbf{r}_{ik} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i$. Не считая тривиального нулевого решения, пространство A -функции имеет $N(N-1)$ максимумов, в которых заканчиваются проведённые из начала координат векторы $\mathbf{r}_{ik}$.

Максимумы F^2 -ряда разбиваются на N групп по $N-1$ максимумов (не считая тривиальных $\mathbf{r}_{11}$, $\mathbf{r}_{22}$ и т. д.)

$$\begin{array}{ccccccc}
 * & \mathbf{r}_{12} & \mathbf{r}_{13} & \dots & \mathbf{r}_{1N}, \\
 \mathbf{r}_{21} & * & \mathbf{r}_{23} & \dots & \mathbf{r}_{2N}, \\
 \mathbf{r}_{31} & \mathbf{r}_{32} & * & \dots & \mathbf{r}_{3N}, \\
 & & & \dots & \\
 \mathbf{r}_{N1} & \mathbf{r}_{N2} & \mathbf{r}_{N3} & & *.
 \end{array}$$

Нетрудно видеть, что каждая из групп даёт расположение атомов в кристалле с началом координат в первом, втором, третьем и т. д. атомах. Действительно,

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{r}_{13} = \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1, \dots, \quad \mathbf{r}_{1N} = \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1.$$

Таким образом, доказана следующая, довольно очевидная теорема: максимумы пространства A -функции могут быть разбиты на N групп, каждая из которых даёт расположение атомов кристалла². Эти N групп точек связаны, следовательно, трансляцией.

Таким образом, задача определения атомной конфигурации в кристалле по F^2 -ряду была бы решена в том случае, если бы удалось дать способ выбора максимумов, принадлежащих к одной группе в указанном выше смысле.

Разбиение на N групп может происходить как по строкам, так и по столбцам. N групп $\mathbf{r}_{1k}, \mathbf{r}_{2k}, \dots$ дают группы точек, переходящие друг в друга параллельным переносом. Для групп $\mathbf{r}_{1k}$ и $\mathbf{r}_{2k}$ этот вектор переноса равен $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. То же справедливо и для групп $\mathbf{r}_{k1}, \mathbf{r}_{k2}, \dots$. Группы первого типа, вообще говоря, не переходят в группы второго типа переносом. Однако они связаны. Действительно, группы $\mathbf{r}_{1k}$ и $\mathbf{r}_{k1}$, $\mathbf{r}_{2k}$ и $\mathbf{r}_{k2}$ переходят друг в друга инверсией в начале координат пространства A -функции. Для краткости будем называть группы $\mathbf{r}_{1k}, \mathbf{r}_{2k}, \dots$ прямыми, а $\mathbf{r}_{k1}, \mathbf{r}_{k2}, \dots$ — обратными.

Таким образом всего существует $2N$ способов выделения из максимумов F^2 -ряда структуры кристалла. При наличии центра симметрии в кристалле группы типа $\mathbf{r}_{1k}$ и $\mathbf{r}_{k1}$ трансляционно идентичны, так как операция центра симметрии, применённая к centrosymmetric группам, эквивалентна переносу.

В F^2 -ряде $N(N-1)$ максимумов. Число всех сочетаний из $N(N-1)$ по $N-1$ равно $(N-1)!$ Из этого числа лишь $2N$ сочетаний приводят к нужному результату. Каков же способ выделения нужного сочетания, т. е. нахождения группы атомов кристалла среди максимумов в пространстве A -функции?

Рассмотрим группу $N-1$ пиков $\mathbf{r}_{1k}$. Назовём основным вектор $\mathbf{r}_{12}$. Очевидно, справедливо

$$\mathbf{r}_{12} + \mathbf{r}_{k1} + \mathbf{r}_{2k} = 0$$

для любого k . Или

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{1k} + \mathbf{r}_{k2}.$$

Иначе говоря, основной вектор является диагональю параллелограмма, построенного на двух векторах, один из которых принадлежит 1-й строке (1-й прямой), а другой — второму столбцу (2-й обратный). Очевидно, что середина основного вектора является центром симметрии для каждой пары $\mathbf{r}_{1k}$ и $\mathbf{r}_{k2}$.

Итак, доказано следующее: максимумы пространства A -функции, инвертирующиеся в центре основного вектора, принадлежат только к двум группам точек — одной прямой и одной обратной. Инверсия будет выполняться не только по координатам, но и по весу максимумов лишь при равенстве атомных номеров атомов 1 и 2, образующих основной вектор. Кроме того, нарушение симметрии по величине максимума возможно из-за наложения максимумов.

Разумеется, за основной вектор может быть принят любой вектор. Поэтому доказанную теорему можно сформулировать и следующим образом: если из матрицы Γ_{ik} выделить произвольные столбец и строку, то выделенные векторы будут соответствовать двум группам точек, инвертирующимся в середине вектора, являющегося общим элементом строки и столбца ¹².

Например, выделенные строка и столбец

*	Γ_{12}	Γ_{13}	Γ_{14}	$\Gamma_{15} \dots$
Γ_{21}	*	Γ_{23}	Γ_{24}	$\Gamma_{25} \dots$
Γ_{31}	Γ_{32}	*	Γ_{34}	$\Gamma_{35} \dots$
Γ_{41}	Γ_{42}	Γ_{43}	*	$\Gamma_{45} \dots$
Γ_{51}	Γ_{52}	Γ_{53}	Γ_{54}	* $\dots$
.				

инвертируются в середине вектора Γ_{43} . При этом центром инверсии связаны векторы Γ_{4k} и Γ_{k3} , т. е. Γ_{41} и Γ_{13} , Γ_{42} и Γ_{23} , и т. д.

Доказанное положение резко ограничивает число точек, из которых надо составить структуру кристалла: вместо $N(N-1)$ максимумов подлежат рассмотрению $2(N-1)$ максимумов.

Проведём дальнейший выбор атомной конфигурации сначала для центросимметричного кристалла. Как указывалось выше, в этом случае в пространстве A -функции будут присутствовать N одинарных и $\frac{N^2}{2} - N$ двойных максимумов. Если индексами k и k' обозначать атомы, связанные в кристалле центром инверсии, то одинарными будут максимумы $\Gamma_{kk'}$.

Предположим, что один из максимумов можно отнести с уверенностью к одинарным. Выберем вектор этого максимума за основной и отберём максимумы F^2 -ряда, инвертирующиеся в его центре. Но центр этого основного вектора есть центр симметрии группы атомов (так как вектор, проходящий через центр симметрии, соединяет лишь связанные этой операцией атомы). Следовательно, прямая группа совпадёт в этом случае с обратной и отбор максимумов приведёт нас к однозначному решению задачи.

Это иллюстрируется следующей таблицей:

* Γ_{12} Γ_{13} $\Gamma_{14} \dots$				Γ_{11}'	Γ_{12}' Γ_{13}' $\Gamma_{14}' \dots$
Γ_{21}	*	Γ_{23}	$\Gamma_{24} \dots$	Γ_{21}'	Γ_{22}' Γ_{23}' $\Gamma_{24}' \dots$
Γ_{31}	Γ_{32}	*	$\Gamma_{34} \dots$	Γ_{31}'	Γ_{32}' Γ_{33}' $\Gamma_{34}' \dots$
Γ_{41}	Γ_{42}	Γ_{43}	* $\dots$	Γ_{41}'	Γ_{42}' Γ_{43}' $\Gamma_{44}' \dots$
.					
$\Gamma_{1'1}$	$\Gamma_{1'2}$	$\Gamma_{1'3}$	$\Gamma_{1'4} \dots$	*	$\Gamma_{1'2}'$ $\Gamma_{1'3}'$ $\Gamma_{1'4}' \dots$
$\Gamma_{2'1}$	$\Gamma_{2'2}$	$\Gamma_{2'3}$	$\Gamma_{2'4} \dots$	$\Gamma_{2'1}'$	* $\Gamma_{2'3}'$ $\Gamma_{2'4}' \dots$
$\Gamma_{3'1}$	$\Gamma_{3'2}$	$\Gamma_{3'3}$	$\Gamma_{3'4} \dots$	$\Gamma_{3'1}'$	$\Gamma_{3'2}'$ * $\Gamma_{3'4}' \dots$
$\Gamma_{4'1}$	$\Gamma_{4'2}$	$\Gamma_{4'3}$	$\Gamma_{4'4} \dots$	$\Gamma_{4'1}'$	$\Gamma_{4'2}'$ $\Gamma_{4'3}'$ * $\dots$

За основной вектор взят одинарный вектор Γ_{11}' . Все максимумы выделенных строки и столбца, кроме Γ_{11}' , сливаются попарно и становятся двойными. Максимумы Γ_{21}' и Γ_{12}' , Γ_{31}' и Γ_{13}' , и т. д. совпадают, так как векторы $\Gamma_1 - \Gamma_2$ и $\Gamma_2' - \Gamma_1'$, $\Gamma_1' - \Gamma_3$ и $\Gamma_3' - \Gamma_1$ параллельны. Инвертируются в центре вектора Γ_{11}' максимумы Γ_{1k} и Γ_{k1}' , т. е. Γ_{12}' и $\Gamma_{2'1}'$, Γ_{13}' и $\Gamma_{3'1}'$, и т. д.

Допустим теперь, что одинарные максимумы плохо выражены и основной вектор проведён в двойной максимум. Тогда инвертированием в центре основного вектора будут выделены две группы точек Γ_{1k} и Γ_{k2} ; среди них наряду с двойными максимумами будут и одинарные. Так как кристалл обладает центром симметрии, то обе группы точек связаны переносом. Итак, после отбора мы имеем две «структуры кристалла», наложенные одна на друга с некоторым параллельным переносом. Как разделить эти группы точек друг от друга?

Наиболее прямым способом являются поиски вектора сдвига двух «структур». Очевидно, вся картина может быть разбита на $N-1$ пар максимумов, связанных вектором ρ , и, следовательно, группа Γ_{1k} автоматически отделится от группы Γ_{k2} .

Переходим к обсуждению случая нецентросимметричного кристалла. По прежней схеме инвертированием в середине основного вектора Γ_{12} отбираем две группы Γ_{1k} и Γ_{k2} . Эти две группы не параллельны друг другу. Для выделения точек одной группы поступаем следующим образом.

Произвольным образом отбираем три первые точки группы. Это будут: начало координат пространства A -функции, конец основного вектора Γ_{12} и любой из отобранных максимумов, который назовём Γ_{13} . Рассмотрим теперь две точки A и B , инвертирующиеся в середине Γ_{12} ; пусть это будут концы векторов Γ_{14} и Γ_{42} .

Однако мы не знаем, какой из этих векторов соответствует точке A или B . В группу, которую мы начали строить, входит r_{14} , но не r_{42} . Соединим точку A с концом вектора r_{18} . Если A есть r_{14} , то проведённый отрезок равен $r_{14} - r_{18} = r_{43}$; это межатомный вектор и, следовательно, существует вектор, исходящий из начала координат, равный и параллельный отрезку, проведённому из A в конец r_{18} . Если A есть r_{42} , то проведённый отрезок равен $r_{42} - r_{18} = r_2 - r_4 - r_1 + r_3$; это не межатомный вектор и в этом случае не существует вектора, исходящего из начала координат, равного и параллельного проведённому.

Указанным способом мы можем испытать все пары максимумов r_{1k} и r_{k2} и отобрать из них максимумы r_{1k} .

Какие трудности могут встать при практическом проведении этого метода? Очевидно, что метод обречён на неудачу, если большое число максимумов не разрешено. Проекция F^2 -ряда могут быть поэтому использованы для проведения этого метода лишь в простейших случаях. Возможности же трёхмерного ряда достаточно велики, как это следует из такого ориентировочного подсчёта. В случае 4 молекул по 8 атомов в элементарной ячейке общее число пиков F^2 -ряда равно почти 1000. При обычном делении ячейки подсчёт ряда происходит примерно в $50 \times 50 \times 50 = 125\,000$ точек. Таким образом, один пик приходится в среднем на 100 точек. В случае 32-х атомов в ячейке её размер будет порядка $1000 \text{ \AA}^3$, следовательно, на 1 пик придётся объём порядка $1 \text{ \AA}^3$. При разрешающей способности ряда порядка $0,5 \text{ \AA}$ в таком объёме могут находиться не один, а 25 разрешённых максимумов. Итак, слияние максимумов, благодаря их случайной близости, будет относительно редким и развитый метод имеет шансы на успех в большинстве весьма сложных случаев.

До сего времени структурные исследования методом F^2 -рядов производились лишь для структур с одним-двумя тяжёлыми атомами.

Допустим, например, что в ячейке имеются два тяжёлых атома и какое-то число лёгких. Тогда r_{12} даёт один сильнейший максимум в пространстве A -функции. Столбец и строка матрицы r_{1k} , пересекающиеся в r_{12} , дадут максимумы промежуточной силы; все же остальные r_{1k} дадут слабые максимумы. Таким образом, тяжёлый атом автоматически производит тот отбор групп, искусственное проведение которого мы обсуждали выше. Именно в подобном случае и установили впервые связанность групп точек F^2 -ряда центром инверсии в середине межатомного вектора Санадзе В. В. и Жданов Г. С.¹³.

Основной интерес представляет, однако, использование связи между F^2 -рядом и структурой кристалла в случае кристаллов, построенных из атомов с близкой по величине рассеивающей способностью. Экспериментальные исследования на основе этого метода, безусловно, начнут появляться в ближайшее время.

Указанная методика представляет основной интерес в случае структур без тяжёлых атомов. Структура без центра симметрии с атомами одинаковой рассеивающей силы — вот где особенно интересна проверка возможности непосредственного определения структуры из трёхмерного ряда межатомных векторов.

Если дальнейший опыт покажет, что структурная задача может быть разрешена без помощи рядов электронной плотности, то упрощение методики структурного анализа кристалла будет исключительно большим. Самая трудоёмкая стадия анализа — подсчёт структурных амплитуд — станет излишней.

Приведённые рассуждения показывают, что имеется не только принципиальный, но и практический путь нахождения структуры непосредственно по F^2 -ряду.

Не следует также забывать, что ряд известных важных упрощений даёт симметрия. Мы уже подчёркивали, что для решётки с центром симметрии F^2 -ряд содержит N одинарных максимумов (все остальные — двойные), дающих структуру непосредственно. Если все эти максимумы могут быть чётко идентифицированы, то нахождение структуры тривиально. Оси и плоскости симметрии приводят максимумы в частные положения и т. д.

Рассмотренная здесь методика должна приводить к положительному результату во всех случаях. Весьма важна возможность многократной проверки в рамках самого метода (за основной вектор может быть выбран любой). Мы не останавливаемся здесь на использовании F^2 -рядов в структурном анализе при наличии в ячейке небольшого числа тяжёлых атомов, так как эти методы хорошо известны и описаны в монографиях¹. По этой же причине мы не обсуждаем здесь методов расчёта рядов Фурье.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗ СТРУКТУРНЫХ АМПЛИТУД И ПОСТРОЕНИЕ РЯДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Ряды Фурье электронной плотности в кристалле

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{2\pi i (hx + ky + lz)}$$

могут быть построены лишь в том случае, если известны фазы комплексных величин F_{hkl} . Опыт даёт лишь $|F_{hkl}|$; на первый взгляд фазы не могут быть найдены объективным способом.

Все (за исключением единичных) структурные определения, проведённые до сих пор, делались следующим образом. Из F^2 -рядов или из кристаллохимических соображений находилась «грубая» структура, т. е. примерное определение размещения

атомов в ячейке. По найденным значениям координат атомов вычислялись фазы структурных амплитуд. После этого строился ряд $\rho(xyz)$, в котором фазы F_{hkl} брались из расчёта, а абсолютные значения — из опыта. Если построенный таким способом ряд даёт максимумы функции $\rho(xyz)$ в точках, не вполне совпадающих с координатами атомов, использованных для расчёта фаз, то из построенного ряда определяется вторая совокупность координат атомов, а из неё вычисляется вторая совокупность фаз структурных амплитуд. Далее процедура повторяется и, если исходная грубая структура была верна, приводит к окончательному результату. Фазы F_{hkl} , вычисленные из последнего ряда $\rho(xyz)$, должны совпадать с соответствующими фазами, использованными для его построения.

Техника работы этим методом и точность получаемых результатов обсуждены в другом месте¹, и мы не будем здесь на них останавливаться.

В 1948 г. Харкер и Каспер обратили внимание на возможность объективного определения фаз во всяком случае для centrosymметричных структур, где фазы имеют значение лишь 0° и 180° (фазы сводятся к знакам). В 1950 году этим методом была определена весьма сложная структура декаборана¹⁴. В настоящее время не приходится сомневаться в возможности применения этого метода для решения структурных проблем. Представляет поэтому интерес рассмотрение обобщений работы Харкера и Каспера, опубликованной в 1950 году^{15, 16, 17}.

Структурная амплитуда F_{hkl} может быть выражена через функцию распределения электронной плотности, как коэффициент ряда Фурье

$$F_{hkl} = v \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz.$$

Исходя из этого определения F_{hkl} и требования, чтобы $\rho(xyz)$ было положительной величиной для всех значений x, y, z , нетрудно показать, что выражение

$$\sum_{hkl} \sum_{h'k'l'} X_{hkl} X_{h'k'l'}^* F_{h-h', k-k', l-l'} \geq 0 \quad (m=1, 2, \dots).$$

Шестерная сумма взята по порядкам дифракции (или, что то же, по узлам обратной решётки), X и X^* — произвольная величина и её комплексно сопряжённая.

В справедливости этого условия нетрудно убедиться, подставив в неравенство интегральное выражение F_{hkl} . Можно также доказать, что написанное условие является не только необходимым, но и достаточным для того, чтобы $\rho(xyz)$ не имело бы отрицательных значений.

На основе общих теорем высшей алгебры доказывается, что для осуществления написанного неравенства в свою очередь необходимо выполнение следующей серии неравенств:

$$|F_{\varepsilon_n \eta_n \xi_n} - \delta| \leq r \quad (n=0, 1, 2, \dots),$$

$$\text{где } \varepsilon_n = h_1 + h_2 + \dots + h_n, \quad \eta_n = k_1 + k_2 + \dots + k_n,$$

$$\xi_n = l_1 + l_2 + \dots + l_n;$$

$$\delta = \frac{\Delta'}{\Delta}, \quad r = \frac{\frac{1}{2} \Delta_2^{\frac{1}{2}}}{\Delta};$$

Δ , Δ' , Δ_1 и Δ_2 суть следующие детерминанты:

$$\Delta = \begin{vmatrix} F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_{n-1}} \\ F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_{n-1}} \\ \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots \\ F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_{n-1}} \end{vmatrix},$$

$$\Delta' = (-1)^n \begin{vmatrix} F_{\varepsilon_1}, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_{n-1}} \\ F_{\varepsilon_2}, F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_{n-1}} \\ \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots \\ F_{\varepsilon_{n-1}}, F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_{n-1}} \\ 0, F_{\varepsilon_n - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_n - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}} \end{vmatrix}$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} F_0, F_{-\varepsilon_1}, \dots, F_{-\varepsilon_{n-1}} \\ F_{\varepsilon_1}, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_1}, \dots, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_{n-1}} \\ \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots \\ F_{\varepsilon_{n-1}}, F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_1}, \dots, F_{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_{n-1}} \end{vmatrix},$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_1 - \varepsilon_n} \\ F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_2 - \varepsilon_n} \\ \dots, \dots, \dots, \dots, \dots, \dots \\ F_{\varepsilon_n - \varepsilon_1}, F_{\varepsilon_n - \varepsilon_2}, \dots, F_{\varepsilon_n - \varepsilon_n} \end{vmatrix}.$$

Для того чтобы запись детерминантов не была слишком громоздкой, индексы у F писались сокращённо: вместо $-\varepsilon_1$, надо $-\varepsilon_1$, $-\eta_1$, $-\zeta_1$, вместо $\varepsilon_n - \varepsilon_1$, надо $\varepsilon_n - \varepsilon_1$, $\eta_n - \eta_1$, $\zeta_n - \zeta_1$ и т. д. *).

Таким образом, получено общее правило получения всевозможных неравенств, существующих между структурными амплитудами. Разумеется, чем больше n , тем более громоздким становится неравенство. Вероятно, $n=3$, и во всяком случае 4 будут служить практическим пределом использования неравенств; $n=0$ и $n=1$ дают тривиальные результаты $F_{000} \geq 0$ и $|F_{hkl}| \leq F_{000}$. Неравенство для $n=2$ имеет вид:

$$\left| F_{h_1+h_2, k_1+k_2, l_1+l_2} - \frac{F_{h_1 k_1 l_1} F_{h_2 k_2 l_2}}{F_{000}} \right| \leq$$

$$\leq \frac{\left| \frac{F_{000} F_{\bar{h}_1 \bar{k}_1 \bar{l}_1}}{F_{h_1 k_1 l_1} F_{000}} \right|^{\frac{1}{2}} \left| \frac{F_{000} F_{\bar{h}_2 \bar{k}_2 \bar{l}_2}}{F_{h_2 k_2 l_2} F_{000}} \right|^{\frac{1}{2}}}{F_{000}}$$

Из этого общего уравнения можно получить ряд частных, учитывая симметрическую связь между отражениями различных порядков, а также беря различного типа связи между $h_1 k_1 l_1$ и $h_2 k_2 l_2$.

Например, для кристаллов с центром симметрии ($F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$) и полагая $h_1 = h_2 = h$ и т. д., получим одно из простейших неравенств, фигурировавшее в первой работе

$$\left(\frac{F_{hkl}}{F_{000}} \right)^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{F_{2h, 2k, 2l}}{F_{000}}.$$

Итак, последними работами построена теория, позволяющая систематический вывод всех возможных неравенств между структурными амплитудами.

Каковы возможности этого метода в проведении структурного анализа? Пока что, как упоминалось выше, опубликовано лишь одно структурное исследование, проведённое описанным способом, — исследование декаборана. Методом неравенств удалось найти знаки достаточно большого числа структурных амплитуд для построения первых рядов электронной плотности. Структура кристаллов декаборана весьма сложна и результат применения метода следует признать весьма обнадеживающим.

Вряд ли удастся применить метод неравенств для определения фаз структурных амплитуд, отличных от 0 и до 180° . Этот метод будет, вероятно, служить, лишь для определения знаков структурных амплитуд.

*) Идея проведённого вычисления основана на работе Ахиезера Н. и Крейн М.¹⁸.

В ряде случаев (сейчас трудно сказать, каков процент таких случаев) метод неравенств может отказаться. Вполне очевидно, что неравенства будут эффективными лишь тогда, когда среди структурных амплитуд имеется достаточное число «сильных», т. е. таких, для которых $\frac{F_{hkl}}{F_{000}}$ больше 0,4—0,6.

Как было показано выше,

$$\bar{F}^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2.$$

Допустим, что кристалл состоит из атомов одного сорта. Тогда

$$\bar{F}^2 = N f^2.$$

Так как

$$\left(\frac{\bar{F}}{F_{000}}\right)^2 = \frac{\bar{F}^2}{N^2 Z^2},$$

где Z — атомный номер, то

$$\left(\frac{\bar{F}}{F_{000}}\right)^2 = \frac{f^2}{N Z^2} < \frac{1}{N}.$$

Итак, с возрастанием N среднее значение единичной структурной амплитуды уменьшается. Иначе говоря, чем сложнее структура, тем более «слабыми» становятся неравенства.

На конкретном примере было показано, что при наличии 9 атомов в общем положении метод неравенств уже неприменим. Для большинства структур такой степени сложности будут весьма часто встречаться такие случаи, когда все отражения дают $\frac{F_{hkl}}{F_{000}} < 0,3$. В таких случаях применение метода неравенств (во всяком случае лишь этого метода) обречено на неудачу.

5. УТОЧНЕНИЕ КООРДИНАТ АТОМОВ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ И АНАЛИЗОМ РЯДОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

В последние два-три года неоднократно обсуждались¹⁹ сравнительные достоинства и недостатки уточнения значений координат атомов в ячейке методом наименьших квадратов и рядами электронной плотности.

Обозначим через F_n наблюденные значения структурных амплитуд и через F_p — значения, рассчитанные из атомных координат «грубой» структуры, полученной каким-либо из обсуждавшихся выше методов. Можно предположить, что наиболее близкой к истинной будет та структура, для которой сумма

$$\sum w (F_n - F_p)^2,$$

взятая по всем отражениям, будет минимальной. Здесь w — «вес» единичного наблюдения. Любая из координат атомов, скажем, координата по оси x r -го атома, может быть тогда найдена по уравнению

$$\sum w(F_n - F_p) \frac{\partial F_p}{\partial x_r} = 0$$

или, так как x_r входят в F_p в слагаемое $f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)} = f_r e^{ia_r}$ (атомы, симметрически связанные с данным, можно не рассматривать — они дадут такие же выражения), то

$$2\pi i \sum w h f_r (F_n - F_p) e^{ia_r} = 0.$$

Отсюда

$$2\pi i \sum w h f_r F_n e^{ia_r} = 2\pi i \sum w h f_r F_p e^{ia_r}.$$

Нетрудно видеть, что каждая часть равенства представляет собой частную производную по x от функций

$$\varphi_n = \sum w f_r F_n e^{ia_r},$$

$$\varphi_p = \sum w f_r F_p e^{ia_r}.$$

Эти суммы, как и предыдущие, берутся по всем отражениям hkl .

Если вес наблюдений w положить равным $\frac{1}{f_r}$, то $\varphi_n = \rho_n$ и $\varphi_p = \rho_p$, т. е. функции φ соответствуют измеренным и вычисленным электронным плотностям. Тогда определение координат атома по уравнению

$$\sum w(F_n - F_p) \frac{\partial F_p}{\partial x_r} = 0$$

приобретает смысл нахождения максимума электронной плотности.

Мы показали проведённым расчётом, что метод наименьших квадратов и метод рядов электронной плотности будут давать одинаковые результаты, если при вычислении координаты r -го атома в качестве веса отдельного наблюдения принять обратную величину атомного фактора r -го атома.

Однако методы будут давать одинаковые результаты лишь в том случае, если атомные факторы атомов, взятые для расчёта, способны правильно передать картину распределения электронной плотности в исследуемом кристалле. А это может не иметь места. Действительно, для того чтобы идея сближения F_n и F_p была верна в своей основе, нужно, чтобы атомы с достаточной точностью аппроксимировались бы сферическим распределением

электронной плотности. $\rho(xyz)$ кристалла должно быть суммой электронных плотностей ρ_r отдельных свободных атомов. Тогда и только тогда атомный фактор $f_r = \int 4\pi r^2 \rho_r \frac{\sin sr}{sr} dr$ (здесь $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$) свободного атома позволит точно рассчитать структуру кристалла, т. е. функцию $\rho(xyz)$. Анизотропия тепловых колебаний и химические взаимодействия между атомами не позволяют полагать вполне точным расчёт по методу наименьших квадратов.

Указанных недостатков лишён метод рядов электронной плотности. Говорилось о том, что метод наименьших квадратов лишён основного недостатка ряда электронной плотности — искажений, вносимых обрывом ряда. Однако эти искажения легко могут быть учтены, если построить наряду с основным рядом $\rho_n(xyz)$, ряд $\rho_p(xyz)$.

Второй ряд, построенный по значениям F_p , можно использовать для того, чтобы выяснить характер искажений, возникающих при обрыве ряда. С некоторым основанием можно полагать, что сдвиги максимумов ряда $\rho_p(xyz)$ от значений координат, положенных в основу вычисления $\rho_p(xyz)$, соответствуют сдвигам максимумов ряда $\rho_n(xyz)$ от искоемых координат атомов.

Мы полагаем, что метод наименьших квадратов не имеет каких бы то ни было достоинств перед методом рядов электронной плотности.

Совершенно специфическим случаем метода наименьших квадратов является его применение для определения одной координаты атомов, когда две другие координаты известны.

Выражение структурной амплитуды или сумм и разностей структурных амплитуд всегда может быть приведено к линейным формам типа

$$\sum_i A_i \cos ky_i = |F| \text{ и } \sum_i B_i \sin ky_i = |F|,$$

где A_i и B_i — известные величины, вычисляемые из известных координат xz для каждого данного отражения. Индекс i нумерует независимые атомы в ячейке. Число линейных уравнений для каждого k значительно превосходит число неизвестных величин y_i . Обычно удаётся определить примерные значения y_i и вместе с этим знаки всех F_{hkl} , используя уравнения для случайно погашенных или очень слабых отражений. Определив знаки F_{hkl} , мы находим оптимальные значения координат y_i , составляя для каждого k многочлены

$$\Phi_{h,l} = \left(\sum_i A_i \alpha_i - F_{h,l} \right)^2,$$

где $\alpha_i = \cos ky_i$, складывая их в сумму $\sum_{h,l} \Phi_{h,l}$ (при этом в сумму

может быть включено любое число членов, лишь бы оно превышало число неизвестных), беря частные производные от этой суммы и приравнивая их нулю. Число получаемых таким способом уравнений равно, разумеется, числу неизвестных.

6. ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ

Исключительно большие успехи теории и методики рентгеноструктурного анализа, сделанные за последние несколько лет, а также ряд структурных исследований весьма сложных химических соединений, проведенный с предельной тщательностью и достоверностью, позволяют высказать определенное мнение о возможностях рентгеновского структурного анализа.

Основная трудность определения электронной плотности $\rho(xyz)$ в кристалле заключается в неминуемом обрыве ряда, представляющего $\rho(xyz)$.

Истинная электронная плотность

$$\rho(xyz)' = \sum_{hkl=0}^{\infty} F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)}.$$

На опыте же измеряется ряд из конечного числа членов

$$\rho(xyz) = \sum_{hkl=0}^{HKL} F_{hkl} e^{2\pi i(hx + ky + lz)}.$$

Остаточный член ряда $\rho(xyz)' - \rho(xyz) = \Delta\rho$ может быть весьма значительным.

Как было показано выше, среднее значение $\overline{F^2}$ будет уменьшаться с увеличением угла рассеяния так же, как и квадрат атомного фактора. В самых лучших исследованиях наиболее дальние отражения соответствовали 0,03 — 0,05 от максимального значения атомного фактора. В обычных исследованиях эта цифра равна 0,1. В то же время автором было показано, что для получения точных (до 1%) значений электронной плотности f -кривая должна быть доведена опытным путем до 0,001 максимального значения f .

Итак, измеряемая на опыте функция ρ и функция ρ' могут значительно различаться. Правильно было бы ввести специальный термин для ρ , скажем, говорить об условной электронной плотности.

Как было показано автором, знание условной электронной плотности вполне достаточно для предельно точного исследования межатомных векторов. В то же время знание условной электрон-

ной плотности в весьма малой степени характеризует истинное распределение электронов в кристалле.

Не следует также забывать о необходимости несравненно более точной оценки F -величин для определения значений электронной плотности, чем это нужно для исследования межатомных расстояний.

Определения межатомных расстояний методом F^2 -рядов, методом наименьших квадратов и построением рядов электронной плотности могут привести к несколько отличным цифрам. Опыт показывает, что это различие, как правило, лежит в пределах ошибок опыта. Такое хорошее совпадение этих трёх методов расчёта объясняется, видимо, тем, что для определения межатомных расстояний не имеет значения отклонение атома от сферической формы.

Действительно, в теории F^2 -рядов и в методе наименьших квадратов предполагается, что электронная плотность в кристалле

$$\rho(xyz) = \sum_{k=1}^N \rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k),$$

где $\mathbf{r}_k$ — радиус-вектор «центра» атома; атомные функции $\rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$ предполагаются сферически симметричными.

Вполне очевидно, что наличие химической связи и анизотропии тепловых колебаний позволяет рассматривать это равенство лишь как приближённое. Однако степень этого приближения весьма велика; что касается химической связи, то последние работы показали, что перераспределение электронной плотности, нарушающее сферическую симметрию атома, очень невелико. Структура алмаза отличается от структуры, составленной из суммы сферически симметричных функций, лишь на величину 0,1 — 0,2 электрона, распределённую вдоль валентной связи²⁰.

Если при порядковом номере 6 роль валентных электронов столь незначительна, то она будет ещё меньше в более тяжёлых веществах. Серьёзное влияние тепловых колебаний. На основании, правда, очень небольшого экспериментального материала можно предположить, что оптические колебания не нарушают сферической симметрии атома.

Напротив, колебания молекулы как целого приводят к существенным нарушениям сферической симметрии атома.

Как бы то ни было, и это, видимо, основное явление, нарушающее сферичность атомной функции, не столь велико, чтобы сделать неравноправными в определении межатомных расстояний методы F^2 -рядов, наименьших квадратов и рядов электронной плотности.

Проблема точности в определении межатомных расстояний обсуждалась неоднократно. Теория и опыт показывают, что основным

фактором, определяющим точность результата, является число измеренных отражений и в совершенно ничтожной мере точность измерения интенсивностей¹. В связи с этим единственным путём увеличения точности рентгеновского структурного анализа является изучение строения кристаллов при низких температурах. В этом случае благодаря уменьшению тепловых колебаний резко возрастает число могущих быть измеренными порядков дифракции.

Так как характеристическая температура кристаллов может сильно отличаться, то при комнатной температуре точность структурного анализа в отношении межатомных расстояний может варьировать. Отсылая читателя к формулам ошибок, выведенным в оригинальных работах^{21, 22}, мы ограничимся лишь указанием на то, что в худшем случае опытный материал позволяет определить межатомные расстояния с точностью $\pm 0,1 \text{ \AA}$, а в лучшем случае $\pm 0,01 \text{ \AA}$. Разумеется, не все межатомные расстояния в структуре определяются с одинаковой точностью. Если в ячейке имеются атомы разного веса, то расстояния между наиболее лёгкими атомами будут определены наименее точно.

От объёма эксперимента, т. е. от числа измеренных отражений, — зависит также выявляемость лёгких атомов в присутствии тяжёлых. Из-за обрыва ряда атомные функции $\rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$ будут несколько отличаться от монотонных существенно положительных функций, какими они были бы в идеальном случае бесконечного ряда. Возникают так называемые «волны обрыва», искажающие вид $\rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$; функция $\rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$ становится схожей с распределением интенсивности света, диффрактированного отверстием. Амплитуда ложных колебаний функций ρ_k пропорциональна порядковому номеру элемента. Если величина этой амплитуды для тяжёлого атома имеет порядок величины максимума электронной плотности лёгкого атома, то обнаруживаемость последнего становится проблематичной. Чем больше тяжёлых атомов в ячейке, тем меньше вероятности обнаружить лёгкий атом, который может «утонуть» в волне обрыва того или иного тяжёлого атома.

Индивидуальные особенности структуры кристалла не позволяют предсказывать с полной уверенностью возможность выявления лёгкого атома в присутствии тяжёлых. Как будто бы рекордным является нахождение атома углерода в иодоформе (один атом С на атома иода).

Определение межатомных расстояний, выявление лёгких атомов — эти проблемы ставятся перед исследователем лишь тогда, когда найдена грубая структура. Для этого нужно расшифровать F^2 -ряд, или найти каким-либо способом фазы структурных амплитуд (хотя бы наиболее сильных в числе, достаточном для построения ряда электронной плотности). Всегда ли возможно это сделать?

Несомненно, не всегда. Если в F^2 -ряде большое число максимумов слилось, то расшифровка его станет невозможной. Так обстоит, например, дело в кристаллах глобулярных белков. Критерием принципиальной возможности решения структурной задачи является отношение числа максимумов F^2 -ряда к числу ячеек пространства A -функции, если под ячейкой понимать объём Δ^3 , где Δ — разрешающая способность ряда, зависящая от размера предельно малых наблюдаемых межплоскостных расстояний ($\Delta \approx 0,6 \cdot d_{\min}$). Как указывалось в начале статьи, вряд ли можно ожидать значений $d_{\min} < 0,4$ и, следовательно, в лучшем случае $\Delta = 0,25 \text{ \AA}$. Как правило, Δ будет в два раза большим. Если размер ячейки a , то число ячеек на период будет $\frac{a}{\Delta}$, а число ячеек на элементарный объём пространства A -функции будет $\left(\frac{a}{\Delta}\right)^3$. Если через N обозначить число атомов в ячейке, то условие решаемости структурной задачи можно записать в виде

$$\left(\frac{a}{\Delta}\right)^3 > N(N-1).$$

Для грубой оценки интересна также следующая прикидка: на один атом приходится в среднем объём $\frac{4}{3}\pi(1,5)^3 \text{ \AA}^3 \approx 10-20 \text{ \AA}^3$. Вместо a^3 можно подставить $20N$. Тогда получим

$$\frac{20}{\Delta^3} > (N-1).$$

Значение Δ в большинстве случаев имеет порядок величины $0,5 \text{ \AA}$. Условие приобретает вид

$$N < 200.$$

Таким образом при наличии в ячейке более 200 атомов решение структурной задачи существующими методами становится проблематичным и во всяком случае исключительно сложным. В этих случаях рентгеновский структурный анализ будет служить уже не для нахождения структуры, а для подтверждения или опровержения той или иной модели структуры.

В заключение необходимо сделать ещё несколько замечаний о возможностях иных методов определения структуры. Нахождение взаимного расположения атомов с уверенностью проводится лишь для кристалла. Значение имеют лишь диффракционные методы. В специфических случаях наряду с диффракцией рентгеновских лучей значительную пользу могут принести электронографические и нейтронографические методы. Этими специфическими случаями являются в основном две проблемы: 1) определение

координат атомов водорода (рассеивающего рентгеновские лучи в очень малой степени по сравнению с другими атомами) — успехи в применении электронографии для этой цели получены З. Г. Пинскером и Б. К. Вайнштейном ²³ — и 2) различие атомов с близкими атомными номерами. Такие атомы практически одинаково рассеивают рентгеновские лучи и в то же время могут иметь разные поперечники рассеяния для нейтронов. Перспективы нейтронографии и электронографии как методов анализа строения кристаллов ещё не вполне ясны в настоящее время. Однако смело можно предсказать, что в дальнейшем эти способы исследования явятся ценным подспорьем методу рентгеноструктурного анализа.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский А. И., Рентгеноструктурный анализ. Гостехиздат (1950).
2. Buerger M. J., *Acta Crystallographica* **3**, 87 (1950).
3. Жданов Г. С. и Поспелов, *ЖЭТФ* **15**, 709 (1945).
4. Buerger M. J., *Acta Crystallographica* **3**, 465 (1950).
5. Китайгородский А. И., *ЖФХ* **25**, 127 (1951).
6. Китайгородский А. И., *ИОХН*, вып. 3, 263 (1949).
7. Китайгородский А. И., *ЖТФ* **17**, 1003 (1947).
8. Wilson A. J. C., *Acta Crystallographica* **3**, 258 (1950).
9. Howells E., Phillips D. C., Rogers D., *Acta Crystallographica* **3**, 210 (1950).
10. Китайгородский А. И., *ИОХН*, вып. 3, 278 (1948).
11. Rogers D., *Acta Crystallographica* **3**, 455 (1950).
12. Китайгородский А. И., *ЖЭТФ* **21**, 717 (1951).
13. Санадзе В. В. и Жданов Г. С., *ДАН* **73**, 111 (1950).
14. Kasper J. S., Lucht C. M. и Harker D., *Acta Crystallographica* **3**, 436 (1950).
15. Karle J. и Hauptman H., *Acta Crystallographica* **3**, 181 (1950).
16. Mac Gillavry C. H., *Acta Crystallographica* **3**, 214 (1950).
17. Goedkoop J. A., *Acta Crystallographica* **3**, 374 (1950).
18. Ахиезер Н. и Крейн М., *Сообщения математического общества*. Харьков, 4, 9 (1934) и 11, 21 (1935).
19. См., например, Cruikshank D. W. J., *Acta Crystallographica* **2**, 154 (1949).
20. Мамедов К., МГУ. Диссертация (1950) и Brill R., *Acta Crystallographica* **3**, 333 (1950).
21. Китайгородский А. И., *ЖТФ*, **20**, 397 (1950) (см также ¹).
22. Booth A., Britten K., *Proc. Roy. Soc. A*, **193**, 304 (1948).
23. Пинскер З. Г. и Вайнштейн Б. К., *ДАН*, **72**, 53 (1950).