

用直接法测定黄河矿晶体的超结构

古元新 范海福 千金子 郑朝德 韩福森 许章保

(中国科学院物理研究所)

1982 年 1 月 15 日收到

提 要

本文分析了黄河矿晶体超结构中赝对称性的特点, 详述了用于测定黄河矿晶体超结构的直接法.

一、引 言

迄今为止, 测定晶体的超结构的方法多少带有尝试的性质. 范海福等曾经提出用直接法测定晶体的超结构并用两个已知结构的二维数据作了试验^[1], 但是至今未有完整的用直接法测定超结构的实例. 另一方面, 迄今为止, 晶体超结构的测定过程都分作两个阶段. 第一阶段先测定晶体的赝结构; 第二阶段解决赝结构同超结构之间的微小差别. 本文一方面给出用直接法测定晶体超结构的一个完整实例, 另一方面也提供了一个无须经历确定赝结构阶段而一次测定出超结构的实例.

黄河矿是在我国发现的一种含铈、钡的氟碳酸盐矿物. 其赝结构在六十年代已经测定过^[2]. 最近又用最小二乘法在赝结构的基础上测定出黄河矿的超结构^[3]. 一般说来, 从赝结构出发不可能通过最小二乘修正获得超结构. 因为用赝结构参数去计算超结构衍射点的 $\partial F/\partial r$ 时, 结果恒等于零. 但黄河矿由于结构中重原子分布上的特殊性, 使得有可能用最小二乘法求出重原子位置在超结构中的偏移, 从而解出整个超结构. 尽管如此, 通过其他途径, 再次测定出黄河矿晶体的超结构, 以对比两种方法的结果, 还是有一定意义的.

二、黄河矿的赝对称性及轻原子位置的多解问题

根据文献 [3], 黄河矿的超结构属 $R3m$ 空间群¹⁾, 晶胞参数 $a = 5.070 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 38.408 \pm 0.005 \text{ \AA}$. 黄河矿的超结构示意图如图 1(a). 如果对 Ba 和 Ce 两种原子不加区分, 则重原子的分布有一个 $t = c/4$ 的赝平移对称性. 这个赝对称性在倒易空间表现为所有衍射指数 $l \neq 4n$ (n 是任意整数) 的衍射点的强度都极弱. 根据文献 [4], 在此情况下如果用一般常规的方法测定结构, 轻原子的分布也必将出现 $t = c/4$ 的赝平移对称性, 从而有可能引起平移型的四重解. 图 1(b) 是用 Patterson 法和重原子法测得的赝结构的示意

1) 在本文的直接法试验中假定黄河矿的空间群是 $R3$. 这样做可以使超结构的测定过程更客观一点.

图。从图可以看到重原子准确地落在 $z = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ 的位置, 而不像超结构中略有偏离; F 原子这时一共出现了 8 个而不是两个, 这 8 个 F 原子分为两组, 每组内部以

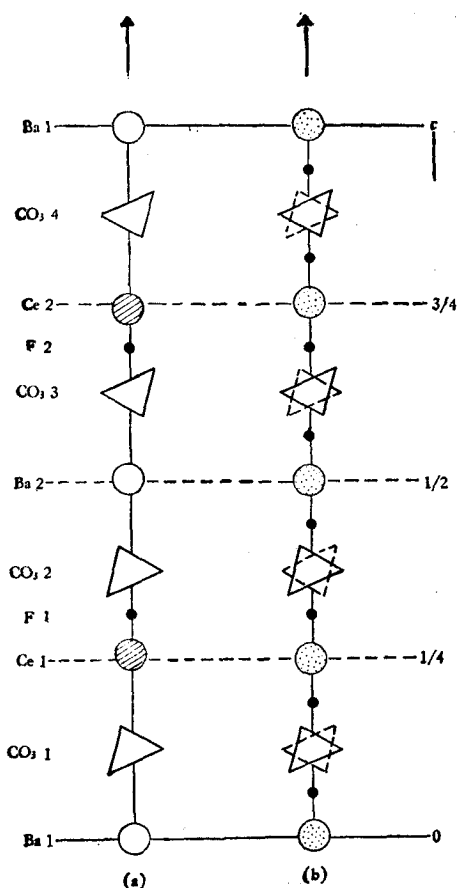


图 1

$t = c/4$ 的平移矢量相互联系; 碳酸根 CO_3^- 没有由 4 个变成 16 个, 这是由于它们所处的位置特殊, 使许多平移像互相重叠, 结果看起来数目没有增加。但是这时每个碳原子周围却出现了 6 个氧原子, 其中有三个是由别的碳酸根平移 $c/4$ 而来的。综上所述, 要从黄河矿的赝结构推导出超结构, 需要解决以下几个问题:

1. 确定重原子 Ba 和 Ce 坐标的微小偏移;
2. 从 F 原子的 8 个平移像中确定哪两个代表真正的 F 原子;
3. 从每个 C 原子周围的 6 个 O 原子像中确定哪三个(其中独立的只有一个)代表真正的 O 原子。

用通常的方法要解决上述三个问题是颇费周折的。但是如果有办法直接解决超结构衍射点 ($l = 4n$ 的衍射点) 的相位, 那末上述所有问题都可以迎刃而解。

三、由赝结构衍射的相位 推引超结构衍射的相位

根据文献 [1], 赝结构衍射点的结构因子同超结构衍射点的结构因子有如下关系:

$$F_s(H) = \frac{\varphi}{V} \sum_{H'} F_s(H') F_p(H - H'), \quad (1)$$

式中 $F(H)$ 是衍射矢量为 H 的结构因子, 脚码 s 表示超结构, p 表示赝结构; φ 是由原子散射因子决定的形状因子; V 是晶胞体积。由 (1) 式可知, 只要已知一批赝结构衍射点的结构因子 $F_p(H - H')$, 就不难建立大量的超结构衍射结构因子之间的关系, 从而推引出它们的相位。

为进行直接法运算, 将黄河矿的衍射强度数据按 $l = 4n$, $l = 4n + 1$, $l = 4n + 2$, $l = 4n + 3$ 四组各自归一化。选出 179 个归一化结构因子绝对值大于 0.89 的衍射点。从收敛图底部挑选出 23 个赝结构衍射点, 赋予已知的从赝结构原子坐标计算的相位。另从收敛图底部选出三个超结构衍射点, 其中一个作为选定晶胞原点的衍射点, 另两个未知相位的衍射点用作相位排列。用幻数表示未知相位共得 7 套不同的相位排列。经用正切式按 (1) 式给出的关系作相位扩展和修正后发现第 6 套的单项及综合品质因子均属最佳。将相应的 E 图(见表 1, E 图 I) 和文献 [3] 的结果相比较, 可以看到这张 E 图正确地显示

表 1

原子	脛结构			超结构 ^[3]			E 图 I					E 图 II				
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	峰重	峰序	x	y	z	峰重	峰序
Ce1	0	0	0.2500	0	0	0.2553	0	0	0.2576	5184	1	0	0	0.2573	5250	1
Ce2	0	0	0.7500	0	0	0.7451	0	0	0.7431	4979	2	0	0	0.7432	4831	2
Ba1	0	0	0.0000	0	0	0.0000	0	0	0.0000	4228	4	0	0	0.0000	4104	4
Ba2	0	0	0.5000	0	0	0.5009	0	0	0.5002	4265	3	0	0	0.5004	4132	3
F1	0	0	0.3151	0	0	0.3170	0	0	0.3144	749	8	0	0	0.3149	734	7
*	0	0	0.5651				0	0	0.5659	585	12	0	0	0.5655	624	10
*	0	0	0.8151									0	0	0.8237	511	17
*	0	0	0.0651				0	0	0.0657	599	11	0	0	0.0654	645	9
F2	0	0	0.6863	0	0	0.6849	0	0	0.6844	769	6	0	0	0.6849	676	8
*	0	0	0.9352				0	0	0.9346	579	13	0	0	0.9345	623	11
*	0	0	0.1862				0	0	0.1766	516	17	0	0	0.1756	466	22
*	0	0	0.4362				0	0	0.4356	565	14	0	0	0.4349	610	12
C1	0	0	0.11— 0.14	0	0	0.1272	0	0	0.1260	766	7	0	0	0.1260	796	5
C2	0	0	0.36— 0.39	0	0	0.3936	0	0	0.3839	537	16	0	0	0.3895	571	15
C3	0	0	0.61— 0.64	0	0	0.6086	0	0	0.6166	548	15	0	0	0.6164	495	19
C4	0	0	0.86— 0.89	0	0	0.8735	0	0	0.8749	786	5	0	0	0.8747	752	6
O1	0.1425	0.2850	0.1248	0.1482	0.2964	0.1268	0.1263	0.2633	0.1267	616	10	0.1308	0.2661	0.1326	599	13
*	0.2891	0.1446	0.1251				0.2646	0.1389	0.1252	455	20	0.2653	0.1397	0.1243	494	20
O2	0.1425	0.2850	0.3748	0.1488	0.2977	0.3947	0.1276	0.2634	0.3839	495	18	0.1204	0.2550	0.3773	495	18
*	0.2891	0.1446	0.3751				0.2499	0.1314	0.3736	298	24	0.2549	0.1290	0.3830	352	23
O3	0.2890	0.1445	0.6251	0.2816	0.1408	0.6082	0.2572	0.1353	0.6244	473	19	0.2593	0.1370	0.6235	519	16
*	0.1425	0.2850	0.6248				0.1212	0.2545	0.6187	356	23	0.1184	0.2524	0.6175	303	25
O4	0.2896	0.1448	0.8751	0.2926	0.1463	0.8724	0.2703	0.1448	0.8687	639	9	0.2651	0.1399	0.8733	572	14
*	0.1433	0.2865	0.8748				0.1274	0.2622	0.8773	441	21	0.1300	0.2646	0.8764	486	21

“*”号表示并非真正的原子而只是原子的平移像。

出重原子 Ba 和 Ce 坐标的微小偏移。另外, 在最大的 21 个峰中, 除包含了全部真正的原子外只包含了一部分原子的平移像而没有其他“鬼峰”。而且对应于真正的 F 原子和 O 原子的峰重都显著地大于其平移像的峰重。因此只要知道晶胞中各类原子的数目就不难从这张 E 图获得完全正确的超结构。

四、用直接法一次定出超结构

测定一个超结构, 在获得脛结构之后进一步确定超结构往往比确定脛结构本身困难得多。既然用直接法可以从脛结构衍射点的相位获得超结构衍射点的相位, 那末在确定脛结构衍射相位时也采用直接法应该是没有多大困难的。这一点已在文献 [1] 的试验中

得到证实。一旦使用直接法去确定赝结构衍射的相位,整个测定超结构的过程就可以在倒易空间中一气呵成。由于无须经历测定赝结构原子参数的阶段,整个过程易于完全自动化。

用直接法一次定出超结构可有两种办法。一种办法是把相位排列分作两个阶段,即先略去超结构衍射点,只对赝结构衍射点作相位排列,待赝结构衍射点的相位确定以后,把这些衍射的相位作为已知相位,然后再对超结构衍射点进行相位排列。另一种办法是把赝结构衍射点和超结构衍射点混在一起进行相位排列,但把正切式迭代分作两个阶段。即开始时,只扩展和修正赝结构衍射点的相位,待赝结构衍射点的相位稳定后再扩展和修正超结构衍射点的相位。前一种方法相位排列的套数较少;后一种方法则较易利用现有的直接法程序系统来完成。本试验采用的是后一种方法。

选取和上面一个试验相同的 179 个衍射点,由收敛图自动选出两个赝结构衍射点和 4 个超结构衍射点作为起始衍射点。用幻数表示未知相位共得 24 套相位排列。其中第 15 套的单项及综合品质因子均属最佳。相应的 E 图(见表 1, E 图 II)也给出了和文献[3] 相同的结果。

本文有关直接法的计算利用了一个经过改进的 MULTAN-80 程序。有关这个程序的详细情况将另文发表。

参 考 文 献

- [1] 范海福、何肇、千金子、刘世祥,物理学报, 27(1978), 554.
- [2] 范海福、张荣英、赵国俊,物理学报, 19(1963), 466.
- [3] 千金子、傅平秋等,物理学报, 31(1982), 577.
- [4] 范海福、郑启泰,物理学报, 31(1982), 191.

APPLICATION OF THE DIRECT METHODS IN THE DETERMINATION OF THE SUPERSTRUCTURE OF HUANGHOITE

GU YUAN-XIN FAN HAI-FU QIAN JIN-ZI ZHENG CHAO-DE

HAN FU-SEN XU ZHANG-BAO

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, the essential features of the pseudo-symmetry in the superstructure of Huanghoite are discussed and the direct procedures of solving the superstructure are given in detail.