

Riešenie fázového problému v izomorfnom rade

F. HANIC

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Pri izomorfných centrosymetrických štruktúrach možno znamienka štruktúrnych faktorov určiť priamo pomocou difrakčných údajov, ak je známa poloha izomorfne sa zastupujúcich atómov N_I a N_{II} . Pomocou dvojíc nulových reflexií s identickými indexmi h, k, l pri obidvoch izomorfných štruktúrach I a II je možné určiť polohu izomorfného páru, resp. obmedziť jej výber. Počet riešení vzťahu odvodeného v práci je obmedzený, ak v difrakčnom obraze obidvoch izomorfných štruktúr existuje niekoľko dvojíc nulových reflexií. Vo zvolenej projekcii možno polohu, resp. možnú polohu izomorfného páru určiť graficky pomocou priesečníkov priamok, reprezentujúcich nulové riešenie výrazu (5).

V práci sú ďalej uvedené aj vzťahy pre prípad, keď existuje niekoľko polôh izomorfne sa zastupujúcich dvojíc atómov rovnakého alebo rôzneho druhu. Uvedené vzťahy obmedzujú výber možných polôh izomorfných dvojíc i v prípade, keď sú k dispozícii iba práškové diagramy. Ako príklad použiteľnosti navrhutej metódy sa uvádza riešenie fázového problému pri izomorfných štruktúrach $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ a $MgSeO_4 \cdot 6H_2O$.

Predpokladom použitia metódy izomorfného radu na určovanie fáz štruktúrnych faktorov pri centrosymetrických štruktúrach je známa poloha izomorfného páru atómov. V mnohých prípadoch nie je problematické určiť túto polohu, ak jeden atóm z izomorfnej dvojice je dostatočne „ťažký“ v porovnaní s ostatnými atómami v štruktúre. Polohu izomorfného páru možno v takom prípade zistiť z Pattersonovej syntézy pomocou vektorovej analýzy. V ďalšej časti práce však ukážeme, že polohu izomorfného páru je možné určiť, resp. voľbu polohy obmedziť pomocou podmienok, ktoré vyplývajú z existencie „nulových“ reflexií v difrakčnom obraze obidvoch izomorfných látok. Tieto „nulové“ reflexie však nesmú tvoriť súčasť systematického vynechávania, spôsobeného prítomnosťou prvkov symetrie.

Všeobecné vzťahy

V prípade centrosymetrických látok je štruktúrny faktor určený vzťahom

$$F(h, k, l) = 2 \sum_{\alpha=1}^{N/2} f_{\alpha} \cos 2\pi(hx_{\alpha} + ky_{\alpha} + lz_{\alpha}). \quad (1)$$

Súradnice x_{α} , y_{α} , z_{α} určujú polohu atómu N_{α} v elementárnej bunke, f_{α} je atómový faktor.

Pri dvoch ideálne izomorfných látkach I a II sú zodpovedajúce štruktúrne faktory $F(hkl)_I$ a $F(hkl)_{II}$ určené vzťahmi:

$$F(hkl)_I = 2f_I \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + 2 \sum_{\alpha=2}^{N/2} f_{\alpha} \cos 2\pi(hx_{\alpha} + ky_{\alpha} + lz_{\alpha}). \quad (2a)$$

$$F(hkl)_{II} = 2f_{II} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + 2 \sum_{\alpha=2}^{N/2} f_{\alpha} \cos 2\pi(hx_{\alpha} + ky_{\alpha} + lz_{\alpha}), \quad (2b)$$

kte f_I a f_{II} sú atómové faktory izomorfného páru atómov N_I a N_{II} . Poloha izomorfného páru je udaná súradnicami x_1, y_1, z_1 , index sa vzťahuje na ostávajúce atómy. Odčítaním rovníc (2b) a (2a) získame známy vzťah

$$\Delta F = F_{II} - F_I = 2(f_{II} - f_I) \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1). \quad (3)$$

Ak difrakčný obraz kryštálových štruktúr I a II zahrnuje nulové reflexie, možno tieto s výhodou použiť na určenie, resp. obmedzenie voľby polohy izomorfného páru atómov N_I a N_{II} . Nulové reflexie sú dvojakého typu:

$$F(hkl)_I = F(hkl)_{II} = 0, \quad (4a)$$

$$F(hkl)_I \neq 0; F(hkl)_{II} = 0, \quad (4b)$$

$$F(hkl)_I = 0; F(hkl)_{II} \neq 0. \quad (4c)$$

V prípade, že je splnená podmienka (4a), vzťah (3) nadobúda tvar

$$\Delta F = 2(f_{II} - f_I) \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = 0. \quad (5)$$

Pretože $f_{II} - f_I = \Delta f$ je rozdielne od nuly, rovnica (5) je splnená, ak

$$\cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = 0, \quad (6)$$

to znamená, ak

$$hx_1 + ky_1 + lz_1 = \pm \frac{2n + 1}{4}, \quad (7)$$

kte n je celé číslo.

Rovnica (6) má pre dané hodnoty h, k, l a pre premenné x, y, z nekonečne veľký počet riešení, to znamená, existuje nekonečne veľký počet možností výberu polohy izomorfného dvojice atómov. Ak je však v difrakčnom obraze štruktúr I a II splnená podmienka (4a) pre niekoľko dvojíc nulových reflexií, mnohznačné riešenie rovníc typu (6) môže byť značne obmedzené, prípadne je výber polohy izomorfného páru jednoznačný. (Vyhasinanie spôsobené priestorovou grupou symetrie sa nesmie brať do ohľadu.)

Pri určovaní polohy izomorfného páru atómov v podstate hľadáme hodnoty premenných x, y, z , ktoré sú spoločným riešením všetkých rovníc typu (6), vybraných pomocou podmienky (4a). Obzvlášť výhodné je využiť na tento účel údaje z projekcií. V takom prípade môžeme síce určiť, resp. obmedziť výber len dvoch súradníc izomorfného páru: x, y (x, z , resp. y, z), výpočet sa však

značne zjednodušuje. V danej projekcii hľadáme potom polohu izomorfného páru: a) graficky, b) pomocou Fourierovej syntézy.

Pri grafickom spôsobe sa poloha izomorfného páru hľadá v priesečníkoch systémov priamok, ktoré reprezentujú nulové riešenie výrazu (6) pre dané h, k, l . Výber h, k, l je určený podmienkou (4a). Ak sa skutočné hodnoty niektorých „nulových“ reflexií nepatrne líšia od nuly (k zaregistrovaniu reflexie nedošlo v dôsledku nedostatočnej citlivosti filmu, resp. počítača), priesečníky „nulových“ priamok sú rozdelené v malej oblasti okolo polohy, resp. možných polôh izomorfného páru. V takom prípade je výhodnejšie použiť na určenie polohy, resp. možných polôh izomorfného páru Fourierovu syntézu.

Výber členov pre Fourierovu syntézu sa riadi opäť podmienkou (4a). Fourierov rad má napr. pre projekciu (001) tvar

$$f(x,y) = \sum_h \sum_k |A(\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky)|. \quad (8)$$

Po vykonaní sumácie (8) sa nachádza hľadaná poloha izomorfného páru (resp. možné polohy) v bode x,y s nulovou, resp. minimálnou hodnotou. Pri samotnej sumácii je nutné sčítavať absolútne hodnoty jednotlivých členov funkcie (8), pretože by v inom prípade mohlo viesť k nulovej hodnote i sčítavanie pozitívnych a negatívnych hodnôt jednotlivých členov funkcie $f(x,y)$. Znamienka i hodnoty amplitúd sa zvolia rovnaké. Na výpočet je možné použiť Beeversove—Lipsonove pásy. Delenie pre x a y sa musí voliť dostatočne jemné. Najdôležitejšiu úlohu hrajú pri uvedenej metóde nulové reflexie s nízkymi hodnotami indexov h a k .

V prípade, že určenie polohy izomorfného páru atómov pomocou podmienky (4a) nie je vo zvolenej projekcii jednoznačné, ďalšie obmedzenie výberu polohy umožňujú reflexie typu (4b) a (4c). V princípe je možné pracovať s relatívnymi hodnotami štruktúrnych faktorov $F(hkl)'$. Pre reflexie typu (4b) a (4c) platí:

$$F(hkl)_{\text{I}} = k_{\text{I}} F(hkl)'_{\text{I}} = -2\Delta f \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1), \quad (9a)$$

$$F(hkl)_{\text{II}} = k_{\text{II}} F(hkl)'_{\text{II}} = 2\Delta f \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1), \quad (9b)$$

kde $F(hkl)_{\text{I}}$ a $F(hkl)_{\text{II}}$ sú hodnoty štruktúrnych faktorov, vyjadrené v absolútnej stupnici, $F(hkl)'_{\text{I}}$ a $F(hkl)'_{\text{II}}$ sú relatívne hodnoty štruktúrnych faktorov, k_{I} a k_{II} sú prepočítavacie konštanty z relatívnej na absolútnu stupnicu a $\Delta f = f_{\text{II}} - f_{\text{I}}$. Postupujeme tým spôsobom, že vykonáme rozvoj každého výrazu:

$$k_{\text{I}} = A_{\text{I}} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1), \quad (10a)$$

$$k_{\text{II}} = A_{\text{II}} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1), \quad (10b)$$

kde

$$A_{\text{I}} = \frac{-2\Delta f}{F(hkl)_{\text{I}}'} \quad (11a)$$

$$A_{\text{II}} = \frac{2\Delta f}{F(hkl)_{\text{II}}'} \quad (11b)$$

Vo zvolenej projekcii vyšetrujeme potom hodnoty výrazu (10a), resp. (10b) v polohách obmedzených sumáciou typu (8). Pre voľbu polohy izomorfného páru atómov vyhovujú iba tie zo súradnic zvolenej projekcie, v ktorých nadobúda výraz (10a), resp. (10b) rovnakú hodnotu prevodnej konštanty k_{I} , resp. k_{II} . Uvedený postup dovoľuje nielen obmedziť možnosti výberu polohy izomorfného páru, ale aj určiť prevodnú konštantu z relatívnej na absolútnu stupnicu. Ak sú k dispozícii údaje zo všetkých centrosymetrických projekcií vyšetrovanej dvojice izomorfných štruktúr, môže byť možnosť výberu polohy izomorfného páru ďalej obmedzená porovnaním výsledkov z rôznych projekcií. Je zrejme, že pri približne rovnakých teplotných faktoroch je možné spracovať intenzity korigované na Lorenzov a polarizačný faktor a na absorpčný faktor. Uvedená metóda má preto výhodu nielen pri určovaní fáz, ale aj pri spracovaní intenzitných údajov. Za tým účelom je výhodné pripravovať experimentálny materiál na rovnakom type difrakčnej komôrky a uskutočniť rovnakým spôsobom meranie intenzít. Výhodu v tomto smere predstavuje precesná metóda, pri ktorej je absorpčný faktor všetkých intenzít exponovanej zóny rovnaký a je ho možné zahrnúť do prevodnej konštanty K .

Ak je poloha izomorfného páru známa, určovanie znamienok štruktúrnych faktorov vykoná sa bežným spôsobom [1—4]. V tejto fáze štruktúrnej analýzy je ešte možné spresniť prevodné konštanty k_{I} a k_{II} pomocou vzťahov:

$$k_{\text{I}} = \frac{F(h_1k_1l_1)_{\text{II}}'F(h_2k_2l_2)_{\text{I}}' - F(h_1k_1l_1)_{\text{I}}'F(h_2k_2l_2)_{\text{II}}'}{F(h_1k_1l_1)_{\text{II}}'\Delta F(h_2k_2l_2) - F(h_2k_2l_2)_{\text{II}}'\Delta F(h_1k_1l_1)}, \quad (12a)$$

$$k_{\text{II}} = \frac{F(h_1k_1l_1)_{\text{II}}'F(h_2k_2l_2)_{\text{I}}' - F(h_1k_1l_1)_{\text{I}}'F(h_2k_2l_2)_{\text{II}}'}{F(h_1k_1l_1)_{\text{I}}'\Delta F(h_2k_2l_2) - F(h_2k_2l_2)_{\text{I}}'\Delta F(h_1k_1l_1)}, \quad (12b)$$

kde $F(h_1k_1l_1)'$, $F(h_2k_2l_2)'$ sú dva zvolené štruktúrne faktory, vyjadrené v relatívnej stupnici, ΔF sa vypočíta zo známej polohy izomorfného páru pomocou vzťahu (3) a indexy I, resp. II označujú difrakčný obraz príslušného člena izomorfného dvojice. Vzhľadom na to, že znamienka štruktúrnych faktorov nemusia byť ešte známe, je nutné výpočet k_{I} a k_{II} vykonať pre viaceré dvojice štruktúrnych faktorov a považovať za správne tie kombinácie znamienok, ktoré vedú k rovnakým hodnotám prevodných konštant a sú približne rovné hodnote, určenej pomocou vzťahov (10a), resp. (10b). V tomto zmysle umožňujú vzťahy (12a) a (12b) obmedziť, resp. určiť výber znamienok štruktúrnych faktorov.

Rozoberieme ešte niektoré obmedzujúce podmienky pre prípad, že nastáva izomorfná substitúcia vo viacerých polohách, a to:

- a) jednou dvojicou atómov,
 b) viacerými dvojicami atómov.

V prvom prípade nastáva substitúcia atómu N_I v štruktúre I atómom N_{II} v štruktúre II v n polohách, udaných súradnicami $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots x_n, y_n, z_n$. Štruktúrne faktory izomorfnej dvojice látok možno napísať v tvare:

$$F(hkl)_I = 2f_I \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + 2f_I \cos 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2) + \dots + \\ + 2f_I \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + 2 \sum_{\alpha=n+1}^{N/2} f_\alpha \cos 2\pi(hx_\alpha + ky_\alpha + lz_\alpha), \quad (13a)$$

$$F(hkl)_{II} = 2f_{II} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + 2f_{II} \cos 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2) + \dots + \\ + 2f_{II} \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + 2 \sum_{\alpha=n+1}^{N/2} f_\alpha \cos 2\pi(hx_\alpha + ky_\alpha + lz_\alpha). \quad (13b)$$

Pre reflexie, obmedzené podmienkou (4a), platí:

$$F(hkl)_{II} - F(hkl)_I = 2\Delta f [\cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + \dots + \\ + \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] = 0. \quad (14)$$

Vzhľadom na to, že $\Delta f = f_2 - f_1 \neq 0$, musí byť splnená podmienka:

$$\cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + \dots + \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) = 0. \quad (15)$$

V prípade, že sa izomorfne zastupujú viaceré dvojice atómov, to znamená, atómy $N_I^1, N_I^2, \dots, N_I^n$ v štruktúre I sa izomorfne zastupujú atómami $N_{II}^1, N_{II}^2, \dots, N_{II}^n$ v štruktúre II, potom platí:

$$F(hkl)_I = 2f_I^1 \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + 2f_I^2 \cos 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2) + \dots + \\ + 2f_I^n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + 2 \sum_{\alpha=n+1}^{N/2} f_\alpha \cos 2\pi(hx_\alpha + ky_\alpha + lz_\alpha), \quad (16a)$$

$$F(hkl)_{II} = 2f_{II}^1 \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + 2f_{II}^2 \cos 2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2) + \dots + \\ + 2f_{II}^n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + 2 \sum_{\alpha=n+1}^{N/2} f_\alpha \cos 2\pi(hx_\alpha + ky_\alpha + lz_\alpha). \quad (16b)$$

Odčítaním (16a) od (16b) vznikne výraz:

$$F(hkl)_{II} - F(hkl)_I = 2(f_{II}^1 - f_I^1) \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) + 2(f_{II}^2 - f_I^2) \cos 2\pi(hx_2 + \\ + ky_2 + lz_2) + \dots + 2(f_{II}^n - f_I^n) \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n), \quad (17)$$

ktorý je pre reflexie, obmedzené podmienkou (4a), rovný nule.

Príklad aplikácie metódy

Ako príklad použitia navrhnutej metódy uvedieme postup pri určovaní súradníc x_1, z_1 izomorfneho páru atómov S a Se pri štruktúrach $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ a $MgSeO_4 \cdot 6H_2O$. Obe látky sú izomorfne a ich štruktúra bola objasnená nedávno [5]. Kryštalizujú v priestorovej

grupe C2/c. V projekcii (010) existujú nasledujúce dvojice nulových reflexií, vyhovujúce podmienke (4a): 002, 006, $\overline{10.0.8}$, $\overline{6.0.20}$. Pomocou týchto reflexií sa vykonal výpočet funkcie:

$$f(x, z) = \sum_h \sum_l |A(\cos 2\pi h x \cos 2\pi l z - \sin 2\pi h x \sin 2\pi l z)|. \quad (18)$$

Výpočet sa vykonal pomocou Beeversových—Lipsonových pások. Ako amplitúdy sa použili pre všetky členy funkcie (18) rovnaké číselné hodnoty 100. Vypočítané hodnoty funkcie (18) v bodoch meniacich sa v smere osi a po 1/120 a v smere osi c po 1/240 dĺžky hrany elementárnej bunky sú zostavené do tab. 1. Jediné nulové riešenie má funkcia (18) v bode o súradniciach:

$$x = 1/8; \quad z = 1/8.$$

Tabuľka 1

Výsledok sumácie Fourierovho radu $f(xz) = \sum_h \sum_l |A|(\cos 2\pi h x \cos 2\pi l z - \sin 2\pi h x \sin 2\pi l z)|$, počítaný pre reflexie 002, $\overline{10.0.8}$ a $\overline{6.0.20}$. Nulové riešenie je v bode $x = 1/8, z = 1/8$.

		C/b																																
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
a	0	100	304	335	269	206	305	285	255	182	156	187	254	293	301	281	242	296	330	335	307	250	175	196	222	243	234	197	142	182	206	200	0	
	1	382	342	274	260	275	266	269	246	201	210	248	291	306	290	249	260	298	309	290	242	171	195	251	281	281	251	196	171	215	214	182	1	
	2	331	271	214	258	301	317	302	260	224	261	278	296	284	245	241	251	270	260	246	225	211	210	308	315	290	238	188	211	215	187	131	2	
	3	259	231	276	328	352	346	306	248	262	281	273	265	230	175	195	223	268	264	212	239	218	150	334	315	268	189	195	201	181	135	39	3	
	4	281	287	353	374	374	374	282	250	271	287	235	206	154	153	232	287	313	308	276	274	318	336	325	281	210	168	179	167	148	127	81	4	
	5	287	314	360	387	361	304	228	246	249	225	174	171	153	232	295	329	330	301	253	298	323	318	281	215	132	117	186	202	187	148	87	5	
	6	331	372	383	361	314	239	216	223	230	251	208	168	224	289	329	337	314	204	268	295	298	270	244	156	174	222	245	237	200	140	131	6	
	7	346	365	352	310	244	179	233	269	279	260	244	206	270	313	327	310	284	222	254	265	249	245	217	194	245	274	274	241	181	127	146	7	
	8	331	319	294	250	221	259	302	318	304	261	198	238	281	303	291	251	190	252	246	285	191	270	228	257	290	296	268	214	135	129	131	8	
	9	285	318	310	278	274	323	344	335	296	251	195	242	268	262	229	173	190	261	308	325	312	270	256	292	302	282	229	151	105	110	85	9	
	10	350	355	325	278	326	355	351	316	253	172	147	218	273	249	264	192	265	320	345	337	300	241	277	293	279	234	161	72	100	139	150	10	
	11	382	362	314	318	349	352	323	264	183	156	162	219	248	250	229	260	318	349	348	316	257	249	269	263	227	165	122	153	175	194	182	11	
	12	381	358	296	328	337	317	266	189	143	195	228	226	214	255	242	301	337	342	316	261	211	234	237	234	224	168	158	201	225	218	181	12	
	13	346	285	294	310	299	259	235	189	211	260	272	286	270	233	269	310	322	302	254	185	191	245	275	274	245	194	284	281	239	207	146	13	
	14	281	281	271	271	294	308	295	252	260	281	297	285	222	234	225	268	287	277	236	196	205	268	306	315	291	240	218	246	247	220	165	81	14
	15	200	270	322	342	340	385	249	287	308	300	261	224	171	214	241	242	266	243	215	277	324	339	322	274	207	234	241	220	169	92	0	15	
	16	281	311	373	374	344	289	282	304	304	267	205	152	134	207	262	287	263	285	284	276	335	348	336	295	227	210	222	209	167	118	73	81	16
	17	346	385	392	368	315	265	287	287	267	206	128	152	212	273	307	310	284	282	312	339	335	293	235	176	191	180	200	183	141	107	146	17	
	18	381	396	376	328	257	259	266	247	225	195	148	208	274	315	322	301	257	284	316	319	291	234	157	176	224	246	238	201	143	160	161	18	
	19	382	372	328	280	221	236	269	276	255	210	194	263	306	320	303	260	244	279	290	272	225	185	197	257	281	281	250	191	161	184	182	19	
	20	350	317	265	199	260	305	321	306	263	202	237	284	305	291	250	192	229	248	286	271	250	211	287	303	309	284	227	152	172	175	190	20	
	21	295	288	256	278	328	333	344	305	242	231	249	272	266	232	175	173	244	291	308	295	258	270	310	322	302	252	175	151	157	140	96	21	
	22	331	307	268	338	367	367	332	270	214	231	220	230	204	173	175	251	306	332	328	291	261	300	316	305	260	188	122	131	141	151	131	22	
	23	346	305	344	368	373	345	287	307	203	206	186	212	212	193	249	310	342	342	312	269	277	289	235	258	191	188	142	183	199	187	146	23	
	24	331	318	357	364	344	239	216	269	200	231	235	242	224	235	299	357	344	318	266	241	268	270	244	210	174	168	245	237	230	194	131	24	
	25	287	344	340	329	287	219	174	228	267	279	260	245	211	212	315	329	310	261	196	224	237	264	263	253	186	253	262	260	227	166	87	25	
	26	281	306	301	294	278	238	262	284	311	267	243	218	234	279	298	287	247	182	196	263	298	304	285	237	240	272	275	247	190	109	81	26	
	27	259	311	334	328	294	266	308	326	320	281	215	185	234	255	253	223	210	204	272	318	336	320	276	235	266	278	253	201	123	53	59	27	
	28	331	365	366	338	287	309	332	328	294	231	148	172	204	231	265	251	226	274	326	349	341	300	288	247	260	246	202	151	61	93	131	28	
	29	382	392	368	318	293	322	323	284	287	156	108	189	248	280	283	260	264	319	348	346	311	249	215	233	227	185	176	135	121	164	182	29	
	30	400	384	335	269	296	305	285	235	182	136	149	251	293	301	281	242	296	350	335	307	250	175	196	222	243	234	197	142	182	206	200	30	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30			

Poloha tohto bodu je možnou polohou izomorfnej dvojice atómov a Se. Nulové riešenie sa symetricky opakuje ešte v ďalších polohách, uvedených v tab. 2.

Tabuľka 2

Možné polohy izomorfneho páru atómov, ktorý obsadzuje 8 násobnú všeobecnú polohu $8f1$

$8f1$		
x, z	$1/8, 1/8$	$7/8, 1/8$
\bar{x}, \bar{z}	$7/8, 7/8$	$1/8, 7/8$
$\bar{x}, 1/2 - z$	$7/8, 3/8$	$1/8, 3/8$
$x, 1/2 + z$	$1/8, 5/8$	$7/8, 5/8$
$1/2 + x, z$	$5/8, 1/8$	$3/8, 1/8$
$1/2 - x, \bar{z}$	$3/8, 7/8$	$5/8, 7/8$
$1/2 - x, 1/2 - z$	$3/8, 3/8$	$5/8, 3/8$
$1/2 + x, 1/2 + z$	$5/8, 5/8$	$3/8, 5/8$

Spolu existuje 16 možných polôh pre izomorfnu dvojicu atómov. Každá z dvoch skupín po 8 polohách predstavuje ekvivalentné body 8 násobnej všeobecnej polohy $8f$ priestorovej grupy $C2/c$. Z uvedeného vyplýva, že pre výber súradníc x a z izomorfnej dvojice atómov existujú dve možnosti:

$$x = 1/8, z = 1/8, \text{ resp. } x = 7/8, z = 1/8.$$

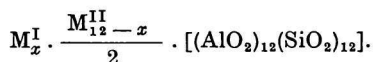
K obdobnému výsledku vedie grafické riešenie problému (obr. 1). Systémy priamok, ktoré reprezentujú nulové riešenie rovnice (6) pre dané h a l ($k = 0$), pretínajú sa v bodoch zhodných s polohami bodov, uvedenými v tab. 2.

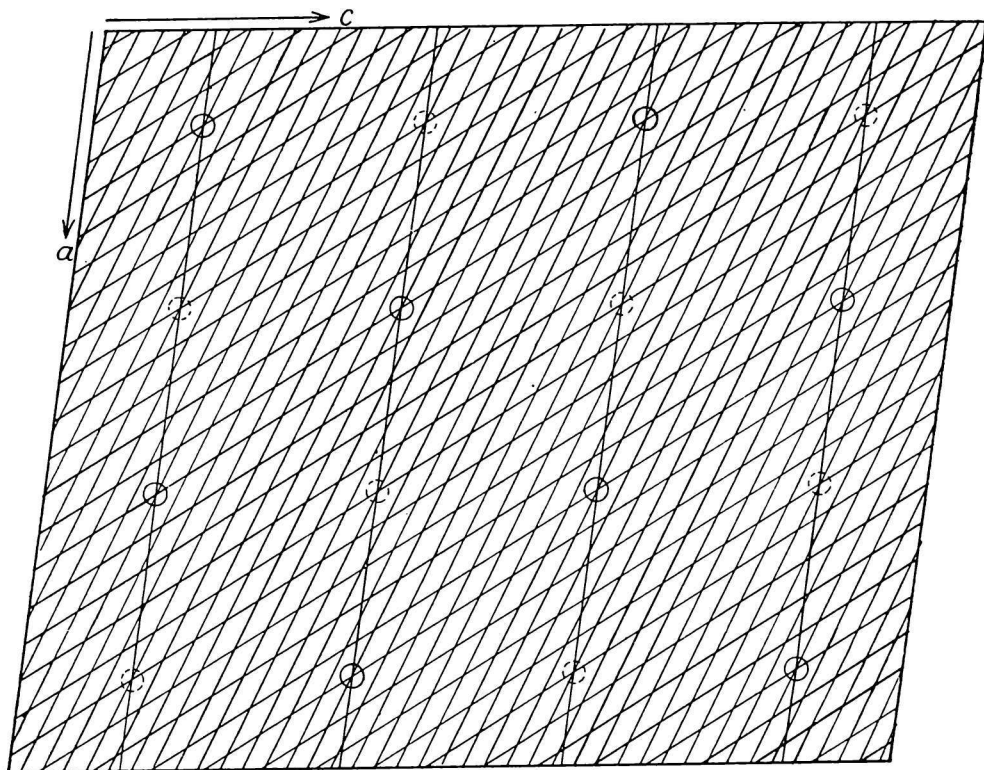
Štruktúrna analýza izomorfnej dvojice štruktúr $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ viedla ku konečným súradniciam [5]:

$$x_1 = 0,868 \pm 0,001; z_1 = 0,1244 \pm 0,0003,$$

ktoré sú v dobrej zhode s jednou z možných polôh uvedených v tab. 2.

Vzťahy (14), (15) a (17) je možné využiť na posúdenie existencie izomorfneho radu látok i v takom prípade, ak máme k dispozícii iba práškové diagramy. Takouto skupinu sú napr. zeolity typu A . Kryštalizujú v kubickej sústave, priestorová grupa $Pm\bar{3}m (O_h^h)$. Výmennými reakciami je možné pripraviť zeolity s premenným zložením, ktoré vyjadruje všeobecný vzorec:





Obr. 1. Grafický spôsob určovania možnej polohy izomorfného páru. Systémy rovnobežných priamok zodpovedajú nulovému riešeniu vzťahu (5) pre reflexie: 002, $\bar{1}0.0.8$ a $\bar{0}.0.20$. Spoločné priesečníky systémov priamok reprezentujú možné polohy izomorfného páru. Ekvivalentné polohy sú označené \odot , resp. \circ .

x sa mení v intervale od 0 do 12. Zosyntetizovali sa zeolity s kationmi M^I : Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , resp. M^{II} : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cc^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} [6]. V difrakčnom zázname všetkých uvedených zeolitov majú nulovú hodnotu reflexie 631 a 840. Pre polohy kationov Na^+ v štruktúre $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$ P. A. Howell [7] navrhol súradnice:

$$x_1 = 0,2419, y_1 = 0,2419, z_1 = 0,1708,$$

$$x_2 = 0,5000, y_2 = 0,4093, z_2 = 0,0397.$$

Po dosadení uvedených súradníc do vzťahu (15) nie je rovnica (15) pre zvolené h, k, l : 631 a 840 splnená. To znamená, substitúciou kationov nevzniká pri zeolitoch typu A izomorfny rad, definovaný podmienkou (13a) a (13b).

Využitie nulových reflexií typu (4a), resp. (4b) a (4c) pre riešenie fázového problému izomorfnych látok pomocou vzťahov (5) — (7), (8), (10) — (12), (15) a (17) je veľmi rýchle a praktické. Môže priniesť celý rad cenných informácií, a to i v prípade, ak nie sú k dispozícii difrakčné údaje z monokrystalických látok.

Treba však zdôrazniť, že všetky vzťahy v práci boli odvodené za predpokladu, že je presne splnená podmienka izomorfie. Tento predpoklad je vždy splnený, ak sú atómy v špeciálnych polohách, a veľmi približne platí, ak sú aspoň atómy izomorfneho páru v špeciálnych polohách.

Ak sú však atómy vo všeobecných polohách, môže dochádzať pri substitúcii menšieho atómu väčším k odchýlkam od izomorfie. V takom prípade má význam pracovať predovšetkým s nulovými reflexiami s nízkymi indexmi, kde ešte nemajú odchýlky od izomorfie podstatnejší vplyv na platnosť uvedených vzťahov. Najväčšiu nádej na úspech v tomto prípade má použitie vzťahu (8).

Svojím spolupracovníkom v laboratóriu ďakujem za podnetné diskusie. Odborným laborantkám laboratória E. Sládkovej a O. Šályovej ďakujem za starostlivé spracovanie podkladov a zhotovenie grafov.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ФАЗ ДЛЯ ИЗОМОРФНОГО РЯДА

Ф. Ганиц

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

У изоморфных центросимметрических структур можно определять знак структурных факторов прямо с помощью диффракционных данных, если известно положение изоморфно замещенных атомов N_I и N_{II} . С помощью пары нулевых диффракций с соответствующими индексами h, k, l у обоих изоморфных структур I и II можно определить положение изоморфной пары или же ограничить ее выбор. Для диффракций, у которых выполнено условие $F(hkl)_I = F(hkl)_{II} = 0$, найдено уравнение

$$\Delta F = F(hkl)_{II} - F(hkl)_I = 2(f_{II} - f_I) \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = 0,$$

где x_1, y_1, z_1 координаты изоморфной пары атомов N_I и N_{II} , $F(hkl)_I$ и $F(hkl)_{II}$ структурные факторы изоморфных структур I и II, f_I и f_{II} соответствующие атомные факторы. Для приведенного уравнения (5) существует бесконечное количество решений, которое можно ограничить, если существует несколько пар нулевых диффракций на диффракционной картине обоих изоморфных структур (систематическое отсутствие, связанное с симметрией пространственной группы, нельзя брать во внимание). Используя проекцию, графически можно определить положение или же возможные положения изоморфной пары с помощью точек пересечения прямых, представляющих из себя нулевые решения уравнения (5). При использовании ряда Фурье для диффракций типа (4a) определяется возможное положение изоморфной пары в точках с нулевой или же с минимальной величиной (интенсивности нулевых диффракций могут незначительно отличаться от нуля или же не совсем точно отвечать условию изоморфии).

Определение положения изоморфной пары ограничено еще и тем, что в выбранной проекции могут существовать диффракции, интенсивности которых отличны от нуля только у одной структуры. Для этого типа диффракций действительно уравнение:

$$\frac{-2(f_{II} - f_I)}{F(hkl)_I} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = \pm 1,$$

если

$$F(hkl)_I \neq 0 \text{ и } F(hkl)_{II} = 0,$$

$$\text{или же} \quad \frac{2(f_{\text{II}} - f_{\text{I}})}{F(hkl)_{\text{II}}} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = \pm 1,$$

$$\text{если} \quad F(hkl)_{\text{I}} = 0 \quad \text{и} \quad F(hkl)_{\text{II}} \neq 0.$$

По выше приведенным уравнениям можно также определять пересчетные константы k_{I} и k_{II} с относительной шкалы на абсолютную.

В работе приводятся также уравнения (13) — (17) для случая, когда существует несколько положений изоморфно замещенных пар атомов одинакового или различного типа. Приведенные уравнения ограничивают выбор возможных положений изоморфных пар и в том случае, когда имеются в распоряжении только дебайграммы.

В качестве примера приведенный метод был применен для решения проблемы фаз у изоморфной структуры $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Preložila T. Dillinjerová

THE SOLUTION OF THE PHASE PROBLEM IN THE ISOMORPHOUS SERIES

F. Hanic

Institute of Inorganic Chemistry, The Slovak Academy of Sciences, Bratislava

It is possible to establish directly the signs of the structure factors of the isomorphous centrosymmetrical structures on the basis of the diffraction data, when the positions of the replaceable atoms N_{I} and N_{II} are known. By means of the zero reflections with identical indices h, k, l for both structures, the positions of the replaceable atoms can be determined or the selection of this positions can be limited. For the reflections of the type $F(hkl)_{\text{I}} = F(hkl)_{\text{II}} = 0$, the following equation is valid:

$$\Delta F = F(hkl)_{\text{II}} - F(hkl)_{\text{I}} = 2(f_{\text{II}} - f_{\text{I}}) \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = 0,$$

where x_1, y_1, z_1 are the coordinates of the isomorphous atoms N_{I} and N_{II} , F_{I} and F_{II} are the structure factors of the isomorphous structures I and II, f_{I} and f_{II} are atomic scattering factors. An infinite number of solutions exists for the relation (5). The number of solutions is however limited when several pairs of zero reflections are present (the space group extinctions are not to be taken into account). The position — or better the possible positions — of the replaceable atoms can be graphically determined in the chosen projection by means of the point of intersection of the lines which are representative of the zero solution of the function (5).

When the determination is executed by means of Beevers—Lipson strips, the position or the possible positions of the isomorphous atoms are indicated by the zero points or by those of minimal value, when the intensities of the „zero“ reflections differ slightly from zero or when the investigated structures are not strictly isomorphous.

The determination of the positions of the replaceable atoms is further limited by the fact that some reflections in the chosen projection possess intensities differing from zero only for one structure. For this type of reflections the following relations are valid:

$$\frac{-2(f_{\text{II}} - f_{\text{I}})}{F(hkl)_{\text{I}}} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = \pm 1$$

when

$$F(hkl)_I \neq 0 \text{ and } F(hkl)_{II} = 0,$$

or

$$\frac{2(f_{II} - f_I)}{F(hkl)_{II}} \cos 2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1) = \pm 1$$

when

$$F(hkl)_I = 0 \text{ and } F(hkl)_{II} \neq 0, \text{ respectively.}$$

The scaling constants k_I and k_{II} can be evaluated more precisely by means of these equations.

Relations (13) — (17) as given in this paper are valid in this case when there are several pairs of atoms of the same or different kind.

These relations impose limitations on the choice of the possible positions of the replaceable atoms even in the case when only powder diagrams are available.

The strategy of application of this method is exemplified by solving the phase problem of isomorphous structures $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Preložil F. Hanic

LITERATÚRA

1. Lipson H., Cochran Q., *The Determination of Crystal Structures*, Vol. III, 212—220. G. Bell, London 1953.
2. Buerger M. J., *Crystal-Structure Analysis*, 521—529. New York 1960.
3. Poraj-Košic M. A., *Praktičeskij ku s rentgenost ukturnogo analiza*, Tom II, 435. Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, Moskva 1960.
4. Booth A. D., *Fourier Technique in Organic-Structure Analysis*. Cambridge 1948.
5. Zalkin A., Ruben H., Templeton D. H., *Acta Cryst.* **15**, 1219 (1962).
6. Madar J., Neuvěřené výsledky.
7. Howell P. A., *Acta Cryst.* **13**, 737 (1960).

Do redakcie došlo 25. 11. 1963

Adresa autora:

Doc. inž. dr. František Hanic, C. Sc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.