

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Г. Рау, В. В. Илюхин, Ю. Т. Стручков, Н. В. Белов, Изовекторные структуры с плоскими сетками, *Докл. АН СССР*, 1981, том 258, номер 3, 619–623

<https://www.mathnet.ru/dan44486>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.87

14 мая 2025 г., 10:18:18



и даже ионная бомбардировка, увеличивающая подвижность отдельных атомов и снижающая энергию активации фазового превращения, не стимулирует процесса кристаллизации.

Горьковский исследовательский физико-технический институт  
Горьковского государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского

Поступило  
10 X 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А.А. Лебедев, Тр. Гос.оптич.ин-та, т. 2, № 10 (1921). <sup>2</sup> W.H. Zachariasen, J.Am.Chem. Soc., v. 54, 3841 (1932). <sup>3</sup> P.V. Pavlov, N.A. Genkina et al., Phys.Status Solidi (a), v. 29, 303 (1975).

УДК 548.735.46

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В.Г. РАУ, В.В. ИЛЮХИН, Ю.Т. СТРУЧКОВ, академик Н.В. БЕЛОВ

### ИЗОВЕКТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ С ПЛОСКИМИ СЕТКАМИ

Результаты перечисления циклотомических наборов, полученные нами ранее (1), позволяют оценить верхний предел количества одномерных кокреновских структур (2). Последние по существу являются циклотомическими наборами с основными системами (о.с.) точек, образующими в патерсоновском пространстве псевдотрансляционную симметрию (сетки). Узлы одномерного ряда сетки оказываются заполненными.

Практика структурного анализа имеет дело в основном с двух- и трехмерными структурами. Так, по-видимому, первой изовекторной (2) кокреновской о.с. следует считать структуру графита, что отмечено уже Гарридо (3). Им же найдены и плоские изовекторные аналоги графита. Ниже рассмотрим способ получения плоских кокреновских структур, а также методику расшифровки реальной сеточной векторной системы (в.с.).

Вначале докажем теорему.

**Т е о р е м а 1.** Число  $Q$  двумерных кокреновских о.с. (с  $n$  точками), соответствующих сетке в в.с. с  $N_k$  узлами, равно  $q \times N_k$ , где  $q$  — количество одномерных кокреновских структур (с  $n$  точками).

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Межточечные расстояния кокреновской о.с., заданной координатами точек  $(x_0, x_1, \dots, x_{n-1})$ , удовлетворяют требованиям группы и соизмеримы с произвольным вектором трансляции  $T$  в соответствии с теоремами, доказанными в (2, 4). Следовательно, применение трансляции к ряду исходной одномерной кокреновской структуры дает двумерную непустую решетку с межточечными расстояниями, также удовлетворяющими группе, а это и означает, что мы имеем дело с плоской кокреновской о.с. Используя далее преобразование "растяжения" так, чтобы одномерная структура совпала с любым из  $N_k - 1$  диагональных узловых направлений этой же двумерной решетки, мы опять не нарушим требований группы для межточечных расстояний, так как преобразования растяжения и трансляции независимы и сохраняют основные геометрические соотношения. В качестве примера на рис. 1а, б представлен вид плоских кокреновских о.с., в основе построения которых лежит линейная структура с набором координат  $0, 1, 5 \pmod{7}$  с  $n = 3$  и  $N_k = 7$ . Используются два диагональных направления. При этом все  $N_k$  возможных

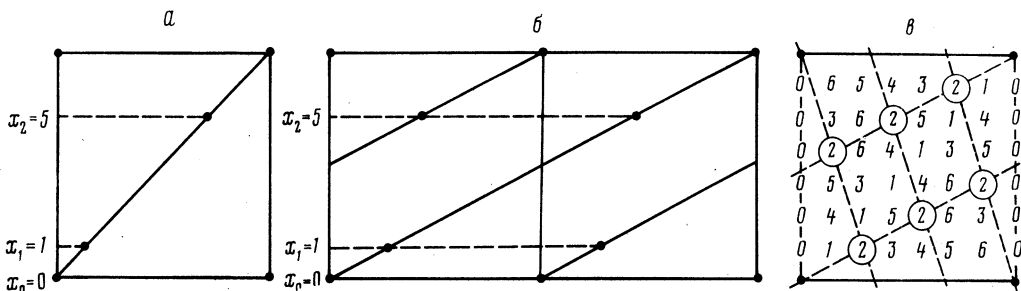


Рис. 1. Пример получения плоской кокреновской структуры из одномерного ряда с набором координат (0, 1, 5) при  $n = 3$  и  $N_k = 7$ ; использована диагональ элементарной (а) и двойной (б) ячеек; в – возможные "сетки" в векторной системе с числом узлов  $N_k = 7$ , один из вариантов выделен

направлений, соответствующих одному и тому же "кокреновскому ряду", приведут к образованию в в.с.  $N_k$  сеток (как это изображено на рис. 1в), а так как число таких исходных одномерных рядов равно  $q$ , то и число плоских кокреновских структур окажется  $Q = q \times N_k$ . Теорема доказана.

**С л е д с т в и е 1.** Число вариантов сеток с  $N_k$  узлами в в.с. равно величине  $N_k$ .

Действительно, как это следует из доказательства предыдущей теоремы, каждый одномерный ряд может быть расположен по  $N_k$  направлениям, откуда и число вариантов сеток равно  $N_k$ . На рис. 1в показан результат наложения на одной диаграмме всех  $N_k$  сеток, каждую из которых можно выделить с помощью выбранной цифры ( $N_k = 7$ , сетка № 2 выделена штриховыми линиями).

**С л е д с т в и е 2.** Число изовекторных (в том числе и гометричных) кокреновских о.с., соответствующих отдельной сетке в в.с., равно величине  $q$ .

Это следствие очевидно, так как по построению каждой сетке отвечает одномерный ряд, а каждый ряд имеет  $q$  вариантов кокреновских структур. Следствие верно при одинаковом числе точек  $n$  для всех о.с.

Двумерные кокреновские структуры классифицируются нами аналогично одномерным рядам. К структурам первого рода относятся такие, у которых все пики кратны и выполняется только первое условие Кокрена

$$(1) \quad r_{ij} - r_{kl} = 0.$$

Примером такой о.с. служит структура с числом точек  $n = N_k$  – количеству узлов в сеточной в.с. Кокреновскими структурами второго рода считаем такие, для которых выполняется лишь второе условие Кокрена

$$(2) \quad r_{ij} - r_{kl} = r_{pm};$$

при этом число межточечных расстояний  $N = n(n-1) + 1$  соответствует количеству узлов  $N_k$  в в.с. (все патерсоновские пики однократны).

Наконец, кокреновские структуры общего типа характеризуются условиями (1) и (2) совместно (максимумы как одно-, так и многократны;  $N > N_k$ ).

Перечисление и анализ кокреновских структур, как и циклотомических наборов, с большими величинами параметров  $n, N_k$  является сложной теоретико-числовой проблемой (см., например, (5)), до конца не решенной, поэтому поиск вариантов  $q_i$  ведется часто перебором либо вручную, либо с помощью машинных алгоритмов. В табл. 1 в качестве примера приведены наборы координат моделей кокреновских о.с. общего типа с параметрами  $n = 10$  и  $N_k = 31$  (эти данные понадобятся ниже при анализе сеточной диаграммы реальной структуры).

Алгоритм поиска кокреновской о.с. по экспериментальным данным представим следующими этапами. На первом (а) этапе по виду патерсоновской диаг-

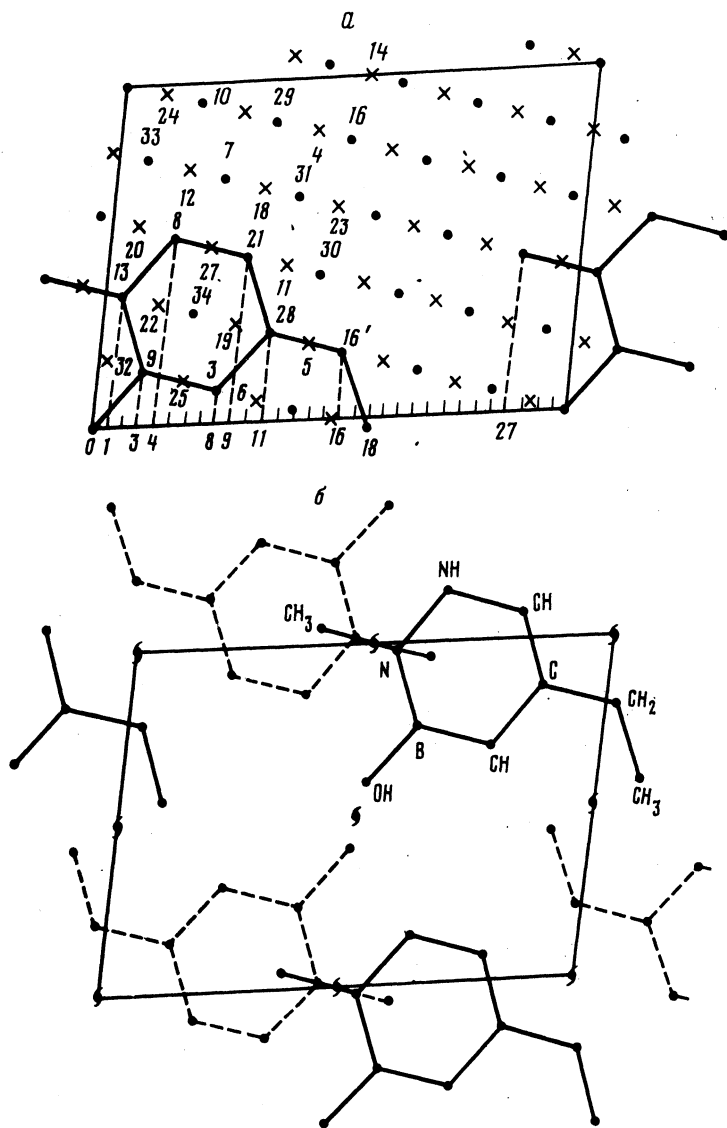


Рис. 2. Векторная система структуры  $C_6H_{12}BN_2O$ . Точками отмечены максимумы с координатой  $V = 0$ , крестами – пики на высоте  $V = 0.5$ . Номер пика соответствует "патерсоновской плотности"

раммы определяем тип сетки и число узлов  $N_k$  в ячейке. Далее производим (б) расчет линейных рядов с заданными параметрами  $n$  и  $N_k$ , а затем (в) построение всех возможных плоских кокреновских структур и сеток в в.с. (в соответствии с приемами, использованными при доказательстве теоремы). Фиксируя на последнем этапе (г) совпадение модельной и экспериментальной патерсоновских сеток, выделяем решение, удовлетворяющее кристаллохимическим особенностям искомой структуры. Оставшиеся  $(q - 1)$  вариантов решений также образуют в в.с. данную сетку, т.е. принадлежат к одному и тому же изовекторному (либо гометричному) набору.

Так, в моноклинной ячейке структуры  $C_6H_{12}BN_2O$  с параметрами  $a = 6,05$  (1),  $b = 6,82$  (1),  $c = 9,04$  (2) Å;  $\beta = 99,4$  (1)°; ф.г.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ , две молекулы

Таблица 1

Наборы координат кокреневских структур с  $n = 10$  и  $N_k = 31$ 

$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_7$	$x_8$	$x_9$
2	3	6	9	13	15	19	27
4	6	10	14	17	22	26	28
3	5	7	8	13	19	24	27
4	5	6	14	15	19	21	29
6	10	11	18	19	23	26	29
7	8	17	18	20	21	22	27
4	8	10	11	17	20	25	27
8	9	13	15	17	19	27	28
3	4	6	11	12	14	15	16
2	3	5	9	11	21	25	27
2	7	11	13	16	18	23	26
3	4	8	9	11	16	18	27
3	7	9	11	12	14	21	29
3	4	7	14	15	20	21	23
4	6	7	9	13	15	16	18

Примечание.  $x_0 = 0$ ,  $x_1 = 1$ .

(условно  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ) могут располагаться лишь в плоскостях  $m$  на высотах  $y_1 = 0,25$  и  $y_2 = 0,75$ . Тогда полная в.с. содержит

$$(3) \quad \rho \otimes \bar{\rho} = (\varphi_1 + \varphi_2) \otimes (\bar{\varphi}_1 + \bar{\varphi}_2) = [\varphi_1 \otimes \bar{\varphi}_1 + \varphi_2 \otimes \bar{\varphi}_2] + [\varphi_1 \otimes \bar{\varphi}_2 + \varphi_2 \otimes \bar{\varphi}_1].$$

Векторные подсистемы  $\varphi_1 \otimes \bar{\varphi}_1 + \varphi_2 \otimes \bar{\varphi}_2$  наложены в сечении  $V = 0$ , а "свертки"  $\varphi_1 \otimes \bar{\varphi}_2 + \varphi_2 \otimes \bar{\varphi}_1$  — в сечении с  $V = 0,5$ , но так как  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  связаны операцией инверсии, т.е.  $\varphi_2 = \bar{\varphi}_1$ , то следует записать

$$(4) \quad \varphi_1 \otimes \bar{\varphi}_1 + \varphi_2 \otimes \bar{\varphi}_2 = \varphi_1 \otimes \bar{\varphi}_1 + \bar{\varphi}_1 \otimes \varphi_1 = 2\varphi_1 \otimes \bar{\varphi}_1.$$

Последнее (4) и означает, что максимумы в сечении с  $V = 0$  можно рассматривать как самостоятельную векторную систему молекулы  $\varphi_1$  (с удвоенными пиками), изображенную на рис. 2а в точечном виде. При этом образовалась сетка с  $N_k = 31$ , которой должна соответствовать кокреневская структура с  $n = 10$  атомами (без водородных). Последовательно выбирая в сетке узлы по "законам" линейной о.с. из табл. 1, приходим к выводу (рис. 2а), что кристаллохимическим соотношениям удовлетворяет лишь 12-й набор (на в.с. соответствующие точки объединены в молекулу).

Окончательный поиск решения был произведен с помощью вероятностного подхода к кокреневским о.с. (6). Знание вида молекулы позволяет рассчитать кратности патерсоновских пиков и все вероятностные характеристики, а затем сопоставить данные расчета с экспериментальной диаграммой:

Кратность вектора в в.с. молекулы	5	4	3	2	1
$P_i$ (номера пиков в экспериментальной в.с.)	3-9	10-12	13-15	16-25	26-35
$M_i$ (показатель вероятности)	13,5	9,5	6,2	4,1	2,2

Наиболее мощный кратный пик 4 в сечении  $V = 0,5$  определяет вектор  $\mathbf{r}_0 \mathbf{r}_4$  между центрами шестичленных "колец" молекул  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , а середина  $\frac{1}{2} \mathbf{r}_0 \mathbf{r}_4$  дает положение центра инверсии и взаимную ориентацию молекул в сечениях  $y_1 = 0,25$  и

$y_2 = 0,75$ . Структура  $C_6H_{12}BN_2O$  изображена на рис. 2б, где сплошной линией показана молекула в плоскости  $m$  на высоте  $y_1 = 0,25$ , а штриховой — на  $y_2 = 0,75$ .

Таким образом, сочетание приемов гометрии и вероятностного подхода (если это необходимо) к сеточным в.с. приводит к положительному результату. Естественно, что стандартные методы расшифровки в этих условиях неприменимы.

Владимирский государственный педагогический  
институт им. П.И. Лебедева-Полянского

Поступило  
4 II 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В.Г. Рау, Л.Г. Пархомов и др., ДАН, т. 255, № 4 (1980). <sup>2</sup> В.Г. Рау, В.В. Илюхин, Н.В. Белов, ДАН, т. 248, № 5, 1114 (1979). <sup>3</sup> J. Garrido, Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr., v. 74, 397 (1951). <sup>4</sup> В.Г. Рау, В.В. Илюхин, Н.В. Белов, ДАН, т. 249, № 3, 611 (1979). <sup>5</sup> M.J. Burger, Z. Kristallogr., B. 145, 371 (1977). <sup>6</sup> В.Г. Рау, В.В. Илюхин, Н.В. Белов, ДАН, т. 256, № 6 (1980).