

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

О ВЕКТОРНЫХ МОДЕЛЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 IV 1951)

1. Для описания кристаллической структуры требуется задание координат и веса атомов. Условимся описывать структуру как систему точек с весом набором комплексных чисел

$$S = (z_1, z_2, \dots, z_n), \quad (1)$$

так что модуль будет определять вес, а аргумент — положение атома*.

$$z = \rho e^{2\pi i x}, \quad \arg z = \varphi = 2\pi x, \quad |z| = \rho. \quad (2)$$

В такой записи уже содержится периодичность. Рассмотрим теперь операцию «умножения» атома на атом

$$z_i z_k = \rho_i e^{2\pi i x_i} \rho_k e^{2\pi i x_k} = \rho_i \rho_k e^{2\pi i (x_i + x_k)}. \quad (3)$$

Результатом является образование на конце вектора $x_i + x_k$ атома веса $\rho_i \rho_k$. Умножение коммутативно. Если умножить структуру (1) (т. е. все ее элементы) на атом z_k , то она целиком сдвинется на x_k , а все ее атомы увеличат свой вес в ρ_k раз. Назовем новую структуру подобной первой с коэффициентом подобия z_k . Легко видеть, что, умножая друг на друга произвольные структуры S_n и S_m , можно рассматривать результат как m подобных структур S_n или n подобных структур S_m .

Каждой структуре S можно сопоставить сопряженную структуру \bar{S} , т. е. такую, все атомы которой расположены centrosymmetricно атомам данной относительно начала координат

$$\bar{S} = (\bar{z}_1, \bar{z}_2, \dots, \bar{z}_n). \quad (4)$$

Centrosymmetricная структура является самосопряженной.

2. Докажем теперь следующее: произведение структуры S на сопряженную \bar{S} есть векторная модель межатомных расстояний W . Для этого перемножим все элементы (1) на (4), а полученные n^2 элементов расположим в виде квадратной матрицы.

$$W = S\bar{S} = (z_i \bar{z}_k) = (w_{ik}) = \begin{pmatrix} \overline{z_1 z_1} & \overline{z_2 z_1} \dots \overline{z_n z_1} \\ \overline{z_1 z_2} & \overline{z_2 z_2} \dots \overline{z_n z_2} \\ \dots & \dots \dots \dots \dots \\ \overline{z_1 z_n} & \overline{z_2 z_n} \dots \overline{z_n z_n} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

* Здесь и далее мы записываем для простоты формулы одномерного случая. Все выводы непосредственно применимы к трехмерным структурам, которые определяются своими тремя одномерными проекциями.

Действительно, элементы матрицы

$$w_{ik} = z_i \bar{z}_k = \rho_i e^{2\pi i x_i} \rho_k e^{2\pi i (-x_k)} = \rho_i \rho_k e^{2\pi i (x_i - x_k)} \quad (6)$$

являются элементами векторной модели, поскольку они отвечают всем межатомным расстояниям $(x_i - x_k)$, а вес соответствующего элемента есть произведение весов атомов ρ_i и ρ_k (1).

Отметим свойства матрицы W (5), которая является эрмитовской. Каждая k -я строка ее есть структура S с коэффициентом подобия z_k и, наоборот, каждый i -й столбец ее есть структура \bar{S} с коэффи-

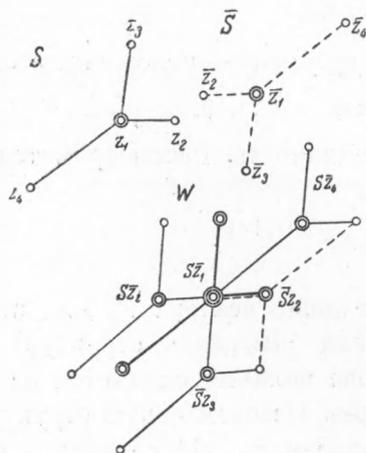
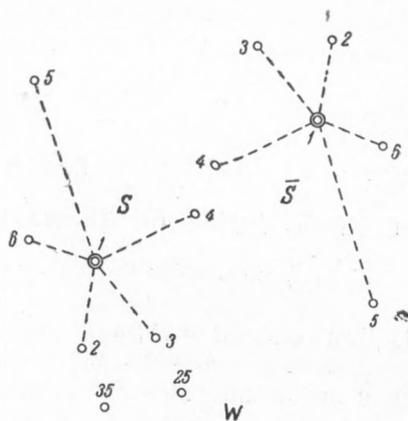


Рис. 1

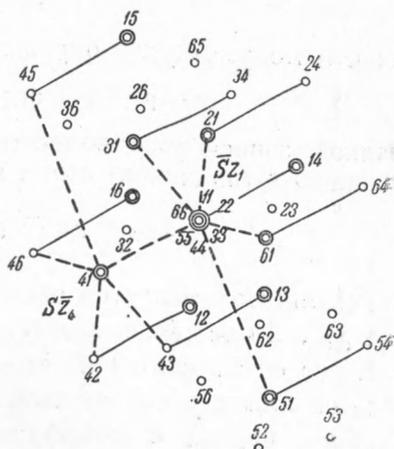


Рис. 2

циентом подобия z_i . Следовательно, в векторной модели W содержится n структур S (и \bar{S}), так что совокупность сдвигов (с учетом веса) структур S есть структура \bar{S} (и обратно), или, короче, W есть наложение n структур S по закону \bar{S} . На рис. 1 это представлено для четырехатомной структуры с одним тяжелым атомом. Векторная модель W образована наложением четырех подобных структур S , так что любые одинаковые точки этих структур образуют \bar{S} — например, точки z_2 дают $z_2 \bar{S}$.

Элементы главной диагонали матрицы W (5) действительные числа и отвечают главному (тривиальному) максимуму векторной модели; на диагоналях, соседних с главной, располагаются первые соседи (справа и слева), на следующих — вторые соседи и т. п.

3. Известно, что, исследуя расположение векторов в W , можно (2,3) последовательными ступенями ($n - 1$ ступень для n -атомной структуры) перейти от W к S , для чего приходится рассматривать все $n(n - 1)$ точек W . В последнее время советскими исследователями указаны более эффективные методы (4,5) решения этой задачи.

Тот факт, что векторная модель есть произведение структуры на сопряженную, позволяет легко проводить и обратное действие — находить структуру по векторной модели. Действительно, согласно (5), вся структура целиком — а тем самым и любой ее участок, любая

группа атомов повторением своего узора в векторной модели дают картину сопряженной структуры. Примем за «минимальный узор» любой межатомный вектор, найдем в векторной модели рис. 2 его повторения и отметим, например, правый конец этих векторов*. Поскольку этот вектор ($I-4$) имеется как в S , так и в \bar{S} , то и результатом является выделение $S + \bar{S}$. Однако из этой совокупности легко выделить сразу S , поскольку точки, принадлежащие ей, тяжелее (исходный вектор соединял атомы разного веса, причем $|z_1| > |z_4|$). Если по каким-либо причинам нельзя воспользоваться соображениями относительно веса (например, в структуре из одинаковых атомов), то для нахождения структуры следует взять минимальную фигуру, имеющуюся в S , но отсутствующую в \bar{S} , например, пару векторов $4I-13$ (угольник). Повторение этих фигур в W (рис. 3) дает сразу \bar{S} .

Нетрудно видеть, что середина исходного вектора есть псевдоцентр симметрии (5). Если структура была центросимметричной, то взяв за основу вектор, соединяющий центросимметричные атомы, мы сразу выделим структуру, поскольку здесь $S + \bar{S} = 2S$ (4).

Предположив, что в реальной векторной модели непрерывной структуры, т. е. в F^2 -ряде, имеет место полное разделение пиков, мы можем выделить из непрерывного множества точек F^2 -ряда конечное число точек — координат максимумов и, обращаясь с ними как с точечной системой, решить задачу нахождения структуры.

Следует, однако, иметь в виду, что возможное слияние пиков, их размытость и «растворение» слабых пиков в общем фоне может затруднить применение вышеуказанных приемов.

4. Встает вопрос, является ли эта трудность принципиальной и можно ли перенести вывод о возможности прямой расшифровки точечных систем на реальный случай непрерывного распределения?

Рассмотрим непрерывную функцию $S = \rho(x)$ и аппроксимируем ее как n значений функции в точках $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n = x_0$, разбив интервал на n равных промежутков Δx , так что $z_k = \rho_k e^{2\pi i k \Delta x}$. Перемножая элемент площади под кривой $\rho(x)$ $z_k \Delta x$ на z_i и составляя матрицу (5), получим

$$W = (w_{ik}) = (\rho_i \rho_k e^{2\pi i (x_k - x_i) \Delta x}) = (\rho_i \rho_k e^{2\pi i (k-i) \Delta x \Delta x}). \quad (5a)$$

В отличие от (6), где $x_i - x_k$ принимали произвольные значения, элементы матрицы (5a) могут быть сгруппированы по равным по величине значениям $k - i = m$. Эти элементы располагаются по главной диагонали матрицы и линиям, параллельным ей. Имея равную координату $m \Delta x$, эти элементы совпадают в векторной модели, и общий их вес будет:

$$W_m = \sum_{k-i=m} \rho_i \rho_k \Delta x = \sum_{i=1}^n \rho_i \rho_{i+m} \Delta x, \quad m = 1, 2, \dots, n. \quad (7)$$

* Точнее, выделяются $z_4 \bar{S}$ и $z_1 \bar{S}$, т. е. первый столбец и четвертая строка матрицы (5) для $n = 6$. Левым концам векторов отвечали бы, наоборот, первая строка и четвертый столбец.

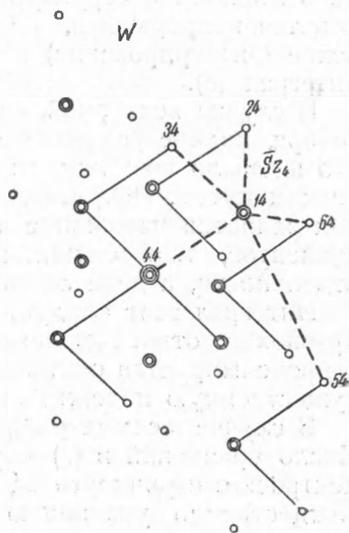


Рис. 3

Совершая предельный переход для $n \rightarrow \infty$, $\Delta x \rightarrow 0$, имея в виду, что $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} i \Delta x = x$, и обозначая $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} m \Delta x = u$, получим

$$S\bar{S} = W(u) = \int_0^1 \rho(x) \rho(x+u) dx, \quad (8)$$

т. е. интеграл Паттерсона (1). Таким образом, и в случае непрерывных структур векторную модель можно рассматривать как наложение структур S по закону \bar{S} , однако, поскольку S задана теперь как непрерывная функция, то векторная модель есть наложение непрерывного множества структур $\rho(x)$ по закону $\bar{\rho}(x)$. Матрица (5) также становится непрерывной, сохраняя все свои свойства, причем суммирование (интегрирование) в ней вдоль наклонных линий $u = \text{const}$ дает интеграл (8).

В случае векторной модели точечной системы мы имели, вообще говоря, полное разделение точек, отвечающих элементам матрицы (5), что и давало возможность однозначного перехода от W к S геометрическим путем. Напротив, характерным для непрерывного распределения является наложение в каждой точке u непрерывного множества элементов, т. е. элементы (непрерывной) матрицы не даны нам по отдельности, а дана лишь их сумма (7) (интеграл (8)).

Интеграл этот следует рассматривать как нелинейное интегральное уравнение относительно $\rho(x)$ при заданной функции $W(u)$, которое аппроксимируется системой (7). Рассматривая (7), следует учитывать существенную положительность величин ρ (и w).

В случае асимметричной структуры мы имеем n неизвестных ρ_i . Число уравнений в (7) формально также равно n , однако, вследствие centrosимметричности W , $w_m = w_{-m} = w_{n-m}$, т. е. уравнение номера m тождественно уравнению номера $n-m$, и число уравнений вдвое меньше числа неизвестных. При переходе к интегралу (8) это означает, что по функции $W(u)$, независимые значения которой определены в промежутке $(0, a/2)$, мы должны найти функцию $\rho(x)$ в полном промежутке $(0, a)$. Следовательно, задача расшифровки асимметричных структур является неопределенной. Следует подчеркнуть, что специальный вид функции $\rho(x)$, состоящей из ряда максимумов и минимумов, сближает ее с точечными системами. Это обстоятельство, а также знание атомных функций, образующих $\rho(x)$, дает основание полагать, что неопределенность расшифровки асимметричных структур может быть практически сильно ограничена.

Если структура обладает центром симметрии, то имеет место условие $\rho_i = \rho_{-i} = \rho_{n-i}$, т. е. в системе (7) число уравнений равно числу неизвестных, а в интеграле (8) $W(u)$ и $\rho(x)$ определены в равных промежутках. В этом случае задача уже не является неопределенной, и принципиально возможно ее решение без всяких дополнительных данных об атомных функциях и т. п. Практически нахождение структур путем решения системы (7) является, разумеется, нереальным. Однако из сказанного можно сделать вывод, что должен существовать прямой метод нахождения знаков всех структурных амплитуд для centrosимметричных структур, тогда как соответствующая задача нахождения фаз для асимметричных структур является неопределенной.

Поступило
8 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. L. Patterson, Zs. Krist., 90, 517 (1935). ² D. M. Wrinch, Phil. Mag., 27, 98 (1939). ³ M. J. Buerger, Acta Cryst., 3, 87 (1950). ⁴ В. В. Санадзе и Г. С. Жданов, ДАН, 73, 111 (1950). ⁵ А. И. Китайгородский, ЖЭТФ, 21, № 6 (1951).