Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. И. ГОЛОВАСТИКОВ и академик Н. В. БЕЛОВ

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАВЕНСТВА ЗАХАРИАСЕНА

Равенство Захариасена [1] $S_{H+K} = S(\overline{S_H \cdot S_K})$ стало широко применяться в структурном анализе кристаллов для «прямого», т. е. без знания расположения атомов в кристаллической ячейке, определения знаков структурных амплитуд. Существует несколько выводов этого равенства, но физический смысл его оставался неясным. Предлагаемая простая геометрическая интерпретация имеет целью уяснить этот смысл, связывая статистическое равенство со всеми мыслимыми положениями атомов в элементарной ячейке.

Рассмотрим центросимметрическую двумерную кристаллическую ячейку, для которой структурная амплитуда имеет вид:

$$F_H = F_{hk} = \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j).$$

Хорошо известно, что семейство параллельных прямых $hx + ky = n$ при целых n совпадает с положениями горбов той косинусоидальной поверхности (в разложении электронной плотности в ряд Фурье), которая отвечает амплитуде $F_H = F_{hk}$ и разбивает элементарный параллелограмм на $|h| + |k|$ частей

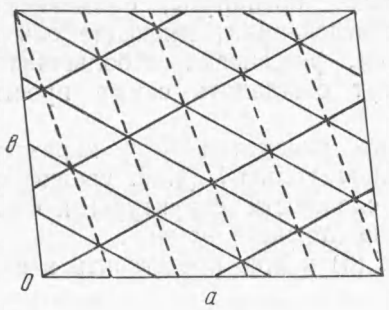


Рис. 1

Семейство прямых $h'x + k'y = m$ аналогичным образом соответствует амплитуде $F_K = F_{h'k'}$, а семейство $(h + h')x + (k + k')y = p$ амплитуде F_{H+K}. Очевидно, прямые третьего семейства (пунктирные линии на рис. 1) проходят через точки пересечения прямых первых двух семейств (сплошные линии).

Пусть элементарная ячейка содержит всего два атома (связанные центром симметрии). Тогда амплитуда $F_H = F_K$ будет сильной, если атомы расположены достаточно близко либо к изображенным прямым семейства $hx + ky = n$, либо к серединам промежутков между этими прямыми. В первом случае амплитуда положительная, во втором — отрицательная. Если все три амплитуды F_H, F_K и F_{H+K} сильны, то каждый атом находится либо около общей точки трех прямых, и в этом случае все три амплитуды положительны, либо он располагается вблизи середины какой-либо стороны одного из треугольников, на которые разбился на рис. 1 элементарный параллелограмм, и тогда одна из амплитуд положительна, две же другие отрицательны. В обоих случаях выполняется равенство $S_{H+K} = S_H \cdot S_K$.

На рис. 2 выделен один из параллелограммов, на которые разбита ячейка прямыми семейств H и K. Легко показать, что при расположе-

нии атома в любой точке такого параллелограмма структурные амплитуды F_H, F_K и F_{H+K} будут, соответственно, $2\cos 2\pi\alpha$, $2\cos 2\pi\beta$ и $2\cos 2\pi(\alpha+\beta)$, где α и β — отношения расстояний атома до ближайших прямых семейств H и K к расстояниям («межплоскостным» d) между соседними прямыми этих семейств. $\alpha+\beta$ оказывается аналогичной величиной для взятого атома в отношении семейства $H+K$.

Соотношение Захариасена для любой точки, охарактеризованной величинами α и β, запишется: $S\cos 2\pi(\alpha+\beta) = S\cos 2\pi\alpha \cdot S\cos 2\pi\beta$. Исследуем, для каких точек параллелограмма оно верно и для каких неверно.

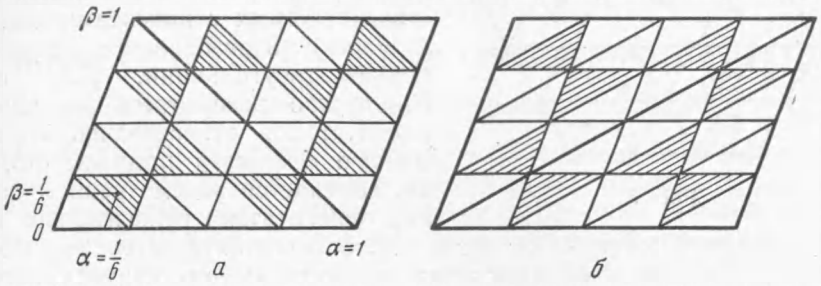


Рис. 2

Проводим прямые, в точках которых каждый из трех косинусов принимает значения 0, —1, 0. Они разбивают параллелограмм на треугольники (рис. 2*а*), и нетрудно установить, что соотношение Захариасена выполнено в незаштрихованных треугольниках и не выполняется в заштрихованных.

Для равенства $S_{H-K} = S_H \cdot S_K$ получаем аналогичную картину, но треугольники ее ориентированы «параллельно» другой диагонали параллелограмма (рис. 2 *б*). Сопоставление двух рисунков показывает, что равенства не выдерживаются в разных и непересекающихся областях, и, таким образом при двух атомах в ячейке одно из равенств $S_{H+K} = S_H \cdot S_K$ или $S_{H-K} = S_H \cdot S_K$ выполняется обязательно.

Если $2\cos 2\pi\alpha$ есть амплитуда структуры с двумя атомами в ячейке, то $\cos 2\pi\alpha$ будет соответствующей единичной амплитудой. Величина $\cos 2\pi\alpha \cos 2\pi\beta \cos 2\pi(\alpha+\beta)$, выражающая структурное произведение А. И. Китайгородского [2], принимает наибольшее по модулю отрицательное значение в точке $\alpha = \beta = 1/6$ и в аналогичных точках прочих заштрихованных треугольников. Значение это равно $-\frac{1}{8}$ в согласии с результатом А. И. Китайгородского. При величинах структурного произведения, превышающих $1/8$, равенство Захариасена выполняется достоверно.

Из отношения (суммарных) площадей заштрихованных и незаштрихованных областей выделенного параллелограмма следует, что при случайном расположении двух (связанных центром симметрии) атомов в ячейке равенство Захариасена для соответствующей тройки амплитуд F_H, F_K и F_{H+K} выполняется независимо от их величины с вероятностью 0,75. Если ограничить (абсолютные) значения (единичных) амплитуд снизу, например рассматривать только амплитуды бо́льшие 0,2, то вероятность увеличивается до 0,84, а при (абсолютных) значениях амплитуд бо́льших 0,3 до 0,91 (по соотношениям соответствующих площадей).

При возрастающем числе атомов в ячейке вероятность выполнения усложняющегося равенства

$$S\sum_j n_j \cos 2\pi(\alpha_j+\beta_j) = S\sum_j n_j \cos 2\pi\alpha_j \cdot S\sum_j n_j \cos 2\pi\beta_j,$$

где n_j — «вес» атома, уменьшается, ибо если даже равенство соблюдено для каждого атома в отдельности, то оно может не выполняться для

суммы в результате складывания троек косинусов с разными величинами и отличными комбинациями знаков. Наличие в структуре тяжелых атомов способствует выполнению равенства.

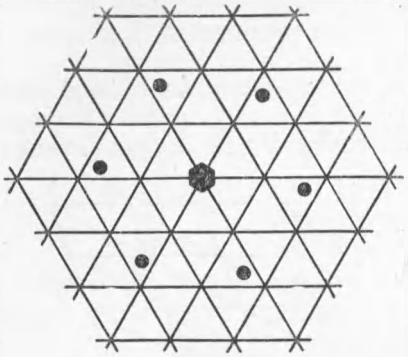


Рис. 3

Элементы симметрии (помимо пока обязательного центра) накладывают на выполнение статистического равенства характерные ограничения. Рассмотрим случай оси 6, связывающей (рис. 3) шестерку эквивалентных атомов. Тремя симметрично располагающимися семействами прямых с индексами hk, ki и ih плоскость разбивается на равносторонние треугольники. Для оценки F_{hk} нужно рассмотреть расположение шести атомов относительно соответственного семейства прямых, что, однако, заменяется рассмотрением положения одного атома относительно сторон треугольника, в котором он заключен. Это обстоятельство хорошо отражено в (окончательном) выражении соответствующего структурного фактора:

$$F_{hk} = 2\,[\cos 2\pi\,(hx + ky) + \cos 2\pi\,(kx + iy) + \cos 2\pi\,(ix + hy)].$$

Проведя в одном из треугольников (рис. 4) прямые, в точках которых соответствующие косинусы принимают значения 0, —1, 0, выделяем области, в которых F_{hk} имеют положительные (заштрихованы) и отрицательные значения. Области положительных значений оказываются кругами, которые вырезают из ячейки 40% всей ее площади. Как легко вычислить, наибольшее по модулю отрицательное значение F_{hk} равно 3 и соответствует положению атома в центре треугольника, тогда как максимальное положительное значение равно 6. Таким образом, в гексагональной структуре все единичные амплитуды $\hat{F}_{hk0}$, превышающие 0,5, заведомо положительны. Если в ячейке построить три системы кругов, «положительных» соответственно для амплитуд F_{hk}, F_{kl} и F_{lh}, то равенство Захариасена будет справедливо в областях, одновременно покрываемых всеми тремя кругами, и в тех, которые покрыты только одним кругом. В остальных частях ячейки равенство не выполняется.

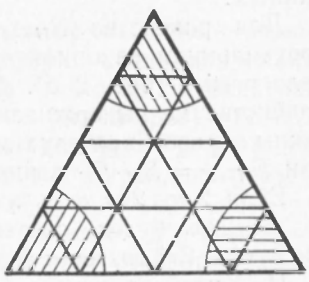


Рис. 4

Три связанные симметрией амплитуды F_{hk}, F_{kl} и $F_{\bar{l}h}$ по индексам удовлетворяют соотношению Захариасена. Но в этом случае три системы «положительных» кругов совпадают; нет областей, покрытых только одним кругом, и равенство справедливо лишь для положительных амплитуд. Как следствие, при определении знаков не следует вводить в соотношение Захариасена амплитуд от плоскостей, связанных симметрией.

Подобное геометрическое рассмотрение может быть использовано для установления тех закономерных ограничений, которые накладываются на статистическое равенство Захариасена и другими элементами симметрии, а также в вопросах применения к проблеме знака основных положений теории вероятностей.

Поступило
4 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Zachariasen, Acta Crystallogr., 5, 68 (1952). [2] А. И. Китайгородский, Тр. Инст. крист., 10, 27 (1954).