Доклады Академии наук СССР
1975. Том 220, № 3

УДК 548.734

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Э. А. КУЗЬМИН, Ю. Н. ДРОЗДОВ, В. В. ИЛЮХИН,
академик Н. В. БЕЛОВ

НОВОЕ (АНАЛИТИЧЕСКОЕ) ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСШИФРОВКИ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА ПО ФУНКЦИЯМ ВЫДЕЛЕНИЯ

Геометрическая интерпретация процесса выделения основной системы (о.с.) из векторной (в.с.), предложенная Ринч и Бюргером ([1], [2]) и принятая почти всеми последователями, достаточно точно и (что не менее важно) наглядно отражает и суть, и все этапы раскрытия межатомной функции. Однако уже в предложенных Бюргером функциях выделения — функциях наложения со смещением — в скрытой форме присутствовал аналитический подход, в частности при задании векторов сдвига ([2]).

Предлагаемое аналитическое представление расшифровки функции Патерсона позволяет сформулировать (и записать) в аналитической форме * условия проявления точек на функции выделения по исходному многоугольнику произвольного ранга, вида и кратности, а также локализовать эти точки. Полагая, что непрерывную функцию $\rho(\mathbf{r})$ можно считать суммой областей, относящихся к отдельным атомам $(\rho(\mathbf{r})=\sum\limits_k \rho(\mathbf{r}-\mathbf{r}_k)$ ([3–5])), записываем функцию Патерсона в виде совокупности максимумов:

$$P(\mathbf{r})=\sum_{i,i'}\sum_{k,k'} p_{ii'}(\mathbf{r}_{kk'})$$

(все обозначения по ([3]); в целях сокращения записи для межатомных векторов сохраняем лишь нумерацию атома, опуская символ ρ, т. е. $\mathbf{r}_{\rho_i\rho_j}\to$ $\to\mathbf{r}_{ij}$ и т. д.).

Пусть, как и ранее ([6], [7]), исходный многоугольник задан радиус-векторами от одной из его вершин (a_0) до всех остальных (a_1, $a_2,\ldots$, a_{K-1}): $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}_{a_1},\ldots$, $\mathbf{r}_{a_{K-1}}$. В самом общем случае при совпадении нулевой его вершины с началом в.с. остальные вершины необязательно будут совпадать с точками в.с., которые задаются векторами $\mathbf{r}_{kl}=\mathbf{r}_l-\mathbf{r}_k$ между двумя точками о.с. l и k.

Условие фиксации произвольной точки mn на функции выделения по многоугольнику K-ранга формулируется следующим образом: точка mn на функции выделения K-ранга фиксируется тогда и только тогда, когда в в.с. присутствуют все векторы от этой точки до всех вершин исходного выделяющего многоугольника. Другими словами, для локализации точки mn необходимо и достаточно, чтобы в в.с. существовали векторы, равные векторам от точки mn до вершин выделяющего многоугольника (т. е. добавление точки mn к исходному K-угольнику не противоречит векторной системе — функции Патерсона). Это условие проявления точки mn на функции выделения K-ранга отражается в совместном решении системы

* Более строгой и, думается, более предпочтительной при реализации алгоритмов расшифровки функции Патерсона на ЭВМ.

уравнений

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_0 &= \mathbf{r}_{mn},\\
\mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{a_1} &= \mathbf{r}_{k_1 l_1},\\
&\dots\dots\dots\\
\mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{a_{K-1}} &= \mathbf{r}_{k_{K-1} l_{K-1}},
\end{aligned} \tag{1}$$

где mn, k_1l_1, $k_2l_2, \dots, k_{K-1}l_{K-1}$ — точки в.с.; $a_1, \dots, a_{K-1}$ — вершины выделяющего многоугольника; или иначе: $\mathbf{r}_{a_1}, \dots, \mathbf{r}_{a_{K-1}}$ — векторы сдвига $K-1$ копии в.с. относительно фиксированной исходной ($\mathbf{r}_0$) (рис. 1).

Опуская из рассмотрения первую строку системы (1) (тривиальное условие наличия самой точки mn в в.с.) перепишем (1) в более удобном виде

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_{a_1} &= \mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{k_1 l_1},\\
&\dots\dots\dots\dots\\
\mathbf{r}_{a_{K-1}} &= \mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{k_{K-1} l_{K-1}}.
\end{aligned} \tag{2}$$

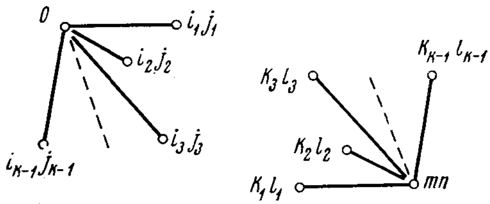

Рис. 1. Геометрическая иллюстрация выделения точки на M_K, построенной по исходному K-угольнику $\mathbf{r}_0$, $\mathbf{r}_{i_1j_1} \dots \mathbf{r}_{i_{K-1}j_{K-1}}$.

Система уравнений (2) отражает условие: точка mn является вершиной K-угольника, инвертированного исходному (рис. 1). Если вершины K-угольника попадают в точки в.с. i_1j_1, $i_2j_2, \dots, i_{K-1}j_{K-1}$, т. е. функция выделения задана векторами в.с., то система (2) переходит в систему *

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_{i_1j_1} &= \mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{k_1l_1},\\
\mathbf{r}_{i_{K-1}j_{K-1}} &= \mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{k_{K-1}l_{K-1}}.
\end{aligned} \tag{3}$$

Прибавим к вектору $\mathbf{r}_{i_1j_1}$ нулевой вектор $\mathbf{r}_{XX}$, где X — любая точка о.с., т. е. $\mathbf{r}_{i_1j_1} \to \mathbf{r}_{i_1j_1} + \mathbf{r}_{XX}$, и представим его (вектор $\mathbf{r}_{i_1j_1}$ от этой операции не изменится) в виде

$$\mathbf{r}_{i_1j_1} + \mathbf{r}_{XX} \equiv \mathbf{r}_X - \mathbf{r}_{i_1} - (\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_{j_1}) \equiv \mathbf{r}_{j_1} - \mathbf{r}_X - (\mathbf{r}_{i_1} - \mathbf{r}_X) \equiv \mathbf{r}_{i_1X} - \mathbf{r}_{j_1X} \equiv \mathbf{r}_{Xj_1} - \mathbf{r}_{Xi_1}. \tag{4}$$

Учитывая (4), любую (например первую) строку в системе (3) переписываем в виде

$$\mathbf{r}_{i_1j_1} = \mathbf{r}_{i_1X} - \mathbf{r}_{j_1X} = \mathbf{r}_{Xj_1} - \mathbf{r}_{Xi_1} = \mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{k_1l_1}, \tag{3'}$$

где, как и ранее, $mn (= i_1X = Xj_1)$ — искомая точка, которая должна выделиться на $M_2(r_{i_1j_1})$; $k_1l_1 (j_1X,\ Xi_1)$ — любая точка в.с. (в дальнейшем везде в уравнениях типа (3′) в целях сокращения записи опускается крайний правый член равенства, но его присутствие всегда предполагается). Поскольку вектор $\mathbf{r}_{i_1j_1}$ — вектор в в.с., а X пробегает все точки о.с., то при сдвиге на $\mathbf{r}_{i_1j_1}$ на функции $M_2(\mathbf{r}_{i_1j_1})$ выделятся изображения всех точек о.с. в точке i_1 (i_1X — прямая копия о.с.) плюс (в той же мере, как следует из (4)) изображения точки j_1 во всех точках X о.с. (X_{j_1} — инвертированная копия о.с.), при этом обе копии о.с. взаимносдвинуты на $\mathbf{r}_{i_1j_1}$. Проделав аналогичную операцию со всеми $K-1$ векторами сдвига из (3), получим, что на каждой M_2 фиксируются точки — первые члены разностей в (3), составляющие по две копии о.с. Выпишем эти точки в виде квазиматрицы

$$\begin{pmatrix} i_1X & Xj_1 \\ \dots & \dots \\ i_{K-1}X & Xj_{K-1} \end{pmatrix}. \tag{5}$$

* Кокрен ([8]) представил в аналитической форме оба основных требования к разложению до конца в.с., а именно: 1) отсутствие перекрывающихся максимумов $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m) - (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q) \neq 0$ и 2) вектор сдвига не должен быть равен разности двух других векторов в.с.: $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) - \{(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m) - (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)\} \neq 0$. Последнее выражение — формальный аналог любой строки из системы (3).

На суммирующей M_K остаются только те точки, которые будут общими для всех копий.

Пусть в о.с. имеется K-угольник, равный исходному, т. е. $i_1=i_2=\ldots$ $\ldots=i_{K-1}=i$,

$$\mathbf{r}_{a_1}=\mathbf{r}_{ij_1},\ \mathbf{r}_{a_2}=\mathbf{r}_{ij_2},\ldots,\mathbf{r}_{a_{K-1}}=\mathbf{r}_{ij_{K-1}}. \tag{6}$$

Тогда системы (2) и (3) переходят в систему

$$\begin{aligned}&\mathbf{r}_{ij_1}=\mathbf{r}_{mn}-\mathbf{r}_{k_1l_1},\\&\ldots\ldots\ldots\ldots\\&\mathbf{r}_{ij_{K-1}}=\mathbf{r}_{mn}-\mathbf{r}_{k_{K-1}l_{K-1}}\end{aligned} \tag{7}$$

и соответствующая матрица (называем ее матрицей выделения, или выделяющей матрицей) примет вид

$$\begin{pmatrix} iX & Xj_1\\ \ldots & \ldots\\ iX & Xj_{K-1}\end{pmatrix}. \tag{8}$$

В каждой строке матрицы (8) имеются общие члены — изображения всех точек X о.с. в точке i (вершине K-угольника), следовательно, на M_K выделяется копия о.с.— iX. Для точки mn следует помнить, что эта точка входит в искомое изображение, а именно в копию о.с. iX, если $m=i$ ($n=X$, так как X — любая точка о.с.) и в этом случае ее будем называть закономерной точкой. При $m\neq i$ точки, локализующиеся на M_K, могут создавать дополнительные изображения (см. ниже), эти точки назовем дополнительными. Если же точки, проявляющиеся на M_K, не входят ни в одно полное изображение, то их следует классифицировать как ложные.

Кратность вектора сдвига также легко находит отражение в аналитической форме записи; пусть имеют место равенства

$$\mathbf{r}_{i_1j_1}=\mathbf{r}_{i_2j_2}=\ldots=\mathbf{r}_{i_nj_n}. \tag{9}$$

Согласно (4), можно записать * (опускаем, как и в (3′), крайний правый член)

$$\mathbf{r}_{i_1j_1}=\mathbf{r}_{i_1X}-\mathbf{r}_{j_1X}=\mathbf{r}_{Xj_1}-\mathbf{r}_{Xi_1}=\mathbf{r}_{i_2X}-\mathbf{r}_{j_2X}=\mathbf{r}_{Xj_2}-\mathbf{r}_{Xi_2}=\ldots, \tag{10}$$

и соответствующая строка матрицы выделения (11)

$$(i_1X\,i_2X\ldots i_nX\,Xj_1\,Xj_2\ldots Xj_n) \tag{11}$$

указывает, что выделяется n прямых и n инвертированных копий о.с.

Полученный результат легко обобщается на случай, когда в исходном K-угольнике все векторы сдвига $\mathbf{r}_{ij_1}\ldots\mathbf{r}_{ij_{K-1}}$ будут двукратными, т. е. в в.с. налицо условия

$$\mathbf{r}_{ij_1}=\mathbf{r}_{p_1q_1},\quad \mathbf{r}_{ij_2}=\mathbf{r}_{p_2q_2},\ldots,\mathbf{r}_{ij_{K-1}}=\mathbf{r}_{p_{K-1}q_{K-1}}. \tag{12}$$

Разлагая каждый вектор из (12) в соответствии с (4), получаем

$$\begin{aligned}&\mathbf{r}_{ij_1}=\mathbf{r}_{iX}-\mathbf{r}_{j_1X}=\mathbf{r}_{Xj_1}-\mathbf{r}_{Xi}=\mathbf{r}_{p_1X}-\mathbf{r}_{q_1X}=\mathbf{r}_{Xq_1}-\mathbf{r}_{Xp_1},\\&\mathbf{r}_{ij_{K-1}}=\mathbf{r}_{iX}-\mathbf{r}_{j_{K-1}X}=\mathbf{r}_{Xj_{K-1}}-\mathbf{r}_{Xi}=\mathbf{r}_{p_{K-1}X}-\mathbf{r}_{q_{K-1}X}=\mathbf{r}_{Xq_{K-1}}-\mathbf{r}_{Xp_{K-1}}.\end{aligned} \tag{13}$$

Составляем выделяющую матрицу

$$\begin{pmatrix} iX & Xj_1 & p_1X & Xq_1\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ iX & Xj_{K-1} & p_{K-1}X & Xq_{K-1}\end{pmatrix}. \tag{14}$$

---

* Строго говоря, необходимо к каждому вектору сдвига добавлять «свой» нулевой вектор. Однако для простоты (и не уменьшая общности) будем здесь и везде далее обозначать индексы нулевого вектора одним символом X, учитывая, что для каждого из векторов (9) символ X независимо может пробегать по всем точкам о.с.

Общие для всех строк матрицы члены и дают искомое решение, а именно — копию о.с. iX — полное изображение точек о.с. X в точке i.

Матрица (14) позволяет прогнозировать и два следующих варианта: если в о.с. имеется K-угольник равный исходному, т. е. в векторной системе для векторов $p_1q_1, p_2q_2, \ldots, p_{K-1}q_{K-1}$ выполняется

$$p_1=p_2=p_3=\ldots=p_{K-1}=p, \tag{15}$$

то матрица (14) переходит в матрицу

$$\begin{pmatrix} iX & Xj_1 & pX & Xq_1 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ iX & Xj_{K-1} & pX & Xq_{K-1} \end{pmatrix} \tag{14'}$$

и на функции M_K выделяются две копии о.с.: iX и pX. Если же в о.с. находим многоугольник, инвертированный исходному, т. е. для векторов $p_1q_1, \ldots, p_{K-1}q_{K-1}$ выполняется

$$q_1=q_2=\ldots=q_{K-1}=q, \tag{16}$$

то от матрицы (14) легко прийти к прямому и инвертированному изображениям о.с.: iX и Xq.

В самом общем случае при любых векторах сдвига произвольной кратности, т. е. когда имеет место

$$\begin{gathered} \mathbf{r}_{ij_1}=\mathbf{r}_{a_1b_1}=\mathbf{r}_{c_1d_1}=\ldots=\mathbf{r}_{p_1q_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathbf{r}_{ij_{K-1}}=\mathbf{r}_{a_{K-1}b_{K-1}}=\mathbf{r}_{c_{K-1}d_{K-1}}=\ldots=\mathbf{r}_{p_{K-1}q_{K-1}}, \end{gathered} \tag{17}$$

приходим (см. выше) к общей матрице выделения (18), в которой число строк равно рангу выделяющего многоугольника, а число столбцов — удвоенной кратности векторов сдвига:

$$\begin{pmatrix} iX & Xj_1 & a_1X & Xb_1 & c_1X & Xd_1\ldots \\ iX & Xj_{K-1} & a_{K-1}X & Xb_{K-1} & c_{K-1}X & Xd_{K-1}\ldots \end{pmatrix} \tag{18}$$

Отсюда вытекает, что если выделяющий K-угольник имеет кратность L, то на M_K выделится L копий о.с., из которых одна искомая, а остальные $L-1$ — дополнительные.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
14 X 1974

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *D. Wrinch*, Phil. Mag., v. 27, 98, 490 (1939). [2] *М. Бюргер*, Структура кристаллов и векторное пространство, ИЛ, 1961. [3] *С. В. Борисов и др.*, ЖСХ, т. 13, 175 (1972). [4] *Н. П. Жидков и др.*, Сообщ. АН ГрузССР, т. 66, № 1 (1972). [5] *Э. А. Кузьмин и др.*, ДАН, т. 209, № 4 (1973). [6] *Э. А. Кузьмин и др.*, ДАН, т. 196, 1080 (1971). [7] *Э. А. Кузьмин и др.*, ДАН, т. 201, 1346 (1971). [8] *W. Cochran*, Acta crystallogr., v. 11, 579 (1958).