

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗ
КОЭФФИЦИЕНТОВ ФУРЬЕ
ПО РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ *)

Д. Харкер и Н. С. Каспер

Интенсивность рентгеновского пучка, отражённого от кристаллической грани, определяет собой абсолютную величину структурного („кристалло-структурного“) фактора $|F_{hkl}|$, но не даёт фазы последнего. Возможно, однако, установить достаточно узкие пределы для величины фазы или, если F_{hkl} — величина действительная, определить её знак, комбинируя данные по интенсивности для нескольких дифракционных рефлексов. В последующих строках изложены общие принципы такого метода; более подробное изложение будет дано нами позднее.

Хотя это и не представляется совершенно необходимым, но очень полезно для усиления метода принять, что атомные („атомно-структурные“) факторы f_j составляющих кристалл атомов связаны друг с другом соотношением $f_j = z_j \hat{f}$, где z_j — атомный номер j -того атома, а $\hat{f}$ есть функция от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, которую мы называем единичным (нормированным) атомно-структурным фактором. Если в элементарной ячейке кристалла число атомов равно N ,

и если $z = \sum_{j=1}^N z_j$ равно общему числу электронов в элементарной ячейке,

то $\sum_{j=1}^N f_j = z \hat{f}$. Так как

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

то допущение для $\hat{f}$ даёт возможность написать

$$\hat{F}_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j \exp[-2\pi i(hk_j + ky_j + lz_j)],$$

*) D. Harker and J. S. Kasper, Phases of Fourier Coefficients Directly from Crystal Diffraction Data. Journ. of Chem. Physics 15, 882—884 (1947).

где $\widehat{F}_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{z f}$ и $n_j = \frac{z_j}{z}$. Величина $\widehat{F}_{hkl}$ нами названа единичным кристалло-структурным фактором или единичным (нормированным) коэффициентом Фурье. Подобный способ написания подразумевает, что все атомы в кристалле имеют одинаковую форму*.

К выражению для $\widehat{F}_{hkl}$ мы можем применить известное неравенство Коши, а именно:

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right).$$

Полагая

$$a_j = \sqrt{n_j} \quad \text{и} \quad b_j = \sqrt{n_j} \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)],$$

получаем

$$|\widehat{F}_{hkl}|^2 \leq \left\{ \sum_{j=1}^N n_j \right\} \left\{ \sum_{j=1}^N n_j \exp[-2\pi i(2hx_j + 2ky_j + 2lz_j)] \right\}.$$

или $|\widehat{F}_{hkl}|^2 \leq 1$, поскольку $\sum_{j=1}^N n_j = 1$. Этот результат объясняет термин

«единичный» (нормированный) в названии $\widehat{F}_{hkl}$.

Если кристалл обладает элементами симметрии, то неравенство Коши приводит к более интересным соотношениям. Так, в частности, если имеется центр инверсии, то мы имеем

$$\widehat{F}_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} n_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

и, замечая, что в этом случае $\widehat{F}_{hkl}$ — действительная величина, на основании неравенства Коши имеем

$$|\widehat{F}_{hkl}|^2 \leq 4 \left\{ \sum_{j=1}^{N/2} n_j \right\} \left\{ \sum_{j=1}^{N/2} n_j \cos^2 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right\}.$$

Применяя элементарную формулу $2 \cos^2 a = 1 + \cos 2a$ и делая простейшую перегруппировку, получаем: $\widehat{F}_{hkl} \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \widehat{F}_{2h2k2l}$. Это важное соотношение требует, например, чтобы $\widehat{F}_{2h2k2l}$ было положительным или равным нулю, если $\widehat{F}_{hkl} \geq \frac{1}{2}$. Если же $|\widehat{F}_{2h2k2l}| > \frac{1}{2}$, то $\widehat{F}_{2h2k2l}$ должно быть положительным, когда $\widehat{F}_{hkl}^2 \geq \frac{1}{4}$ и т. д. Обратно, если это неравенство не выдерживается, то кристалл не может иметь центра симметрии (это не находится в противоречии с законом Фриделя, поскольку последний констатирует лишь, что $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$).

Наличие других элементов симметрии приводит к другим неравенствам, которые получаются из соответствующих выражений для $\widehat{F}_{hkl}$ с использованием неравенства Коши точно таким же образом, как это было сделано выше. В таблице собраны такие неравенства для кристаллов, которые

Неравенства Коши для различных видов осей симметрии

Символ оси	Эквива- лентный символ	Координатная система	Неравенства Коши
1	—	Триклинная	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq 1$
$\bar{1}$	—	.	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \widehat{F}_{2h2k2l}$
2	—	Моноклинная	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \widehat{F}_{2h02l}$
$\bar{2}$	<i>m</i>	.	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \widehat{F}_{02k0}$
2_1	—	.	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{(-1)^k}{2} \widehat{F}_{2h02l}$
3	—	Гексагональная	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{2} +$ $+ \frac{2}{3} \left \widehat{F}_{H-K, H+2K, 0} \right \cos 2\pi x_{H-K, H+2K, 0}^*$
$\bar{3}$	3+1	.	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \widehat{F}_{2H, 2K, 2L} + \frac{1}{3} \widehat{F}_{H, K, \bar{2}L} +$ $+ \frac{1}{3} \widehat{F}_{H-K, H+2K, 0}$
3_1	—	.	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{3} +$ $+ \frac{2}{3} \left \widehat{F}_{H-K, H+2K, 0} \right \cos 2\pi x_{H-K, H+2K, 0} + \frac{L}{3}$
4	—	Тетрагональная	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \widehat{F}_{2h2k0} + \frac{1}{2} \widehat{F}_{h-k, h+k, 0}$
$\bar{4}$	—	.	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \widehat{F}_{2h2k0} +$ $+ \frac{1}{2} \left \widehat{F}_{h-k, h+k, 2l} \right \cos 2\pi x_{h-k, h+k, 2l}$
4_1	—	.	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{(-1)^l}{4} \widehat{F}_{2h2k0} +$ $+ \frac{1}{2} \cos 2\pi \frac{l}{4} \widehat{F}_{h-k, h+k, 0}$

*) См. след. стр.

Символ СИ	Эквива- лентный символ	Координатная система	Неравенства Коши
4 ₂	—	Тетрагональная	$ \widehat{F}_{hkl} ^2 \leq \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \widehat{F}_{2h2k0} + \frac{(-1)^L}{2} \widehat{F}_{h-k, h+k, 0}$
6	—	Гексагональная	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \widehat{F}_{2H2K \cdot 0} +$ $+ \frac{1}{3} \widehat{F}_{H-K, H+2K \cdot 0} + \frac{1}{3} \widehat{F}_{HK \cdot 0}$
$\bar{6}$	$\frac{3}{m}$	.	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \widehat{F}_{00 \cdot 2L} +$ $+ \frac{1}{3} \widehat{F}_{H-K, H+2K, 0} \cos 2\pi_{H-K, H+2K, 0} +$ $+ \frac{1}{3} \widehat{F}_{H+K, H+2K, 2L} \cos 2\pi_{H-K, H+2K, 2L}^*)$
6 ₁	—	.	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{(-1)^L}{6} \widehat{F}_{2H2K \cdot 0} +$ $+ \frac{1}{3} \cos 2\pi \frac{L}{3} \widehat{F}_{H-K, H+2K, 0} +$ $+ \frac{1}{3} \cos 2\pi \frac{L}{6} \widehat{F}_{HK \cdot 0}$
6 ₂	—	.	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \widehat{F}_{2H2K \cdot 0} +$ $+ \frac{1}{3} \cos 2\pi \frac{L}{3} \widehat{F}_{H-K, H+2K, 0} +$ $+ \frac{1}{3} \cos 2\pi \frac{L}{3} \widehat{F}_{HK \cdot 0}$
6 ₃	—	.	$ \widehat{F}_{HK \cdot L} ^2 \leq \frac{1}{6} + \frac{(-1)^L}{6} \widehat{F}_{2H2K \cdot 0} +$ $+ \frac{1}{3} \widehat{F}_{H-K, H+2K, 0} + \frac{(-1)^L}{3} \widehat{F}_{HK \cdot 0}$

*) $\widehat{F}_{hkl}$ может быть выражено в виде $\exp(-2\pi i \alpha_{hkl}) |\widehat{F}_{hkl}|$,
причём α_{hkl} есть «фаза» $\widehat{F}_{hkl}$. HKL — индексы в гексагональной
системе.

характеризуются различными осями симметрии: поворотными, винтовыми, а также зеркально-поворотными.

Знак структурного фактора можно также получить и для таких $\widehat{F}_{hkl}$, которые не определяются неравенствами, отвечающими только одному $|\widehat{F}_{hkl}|^2$. Так, например, когда налицо центр инверсии, то рассмотрение величины $|\widehat{F}_{hkl} \pm \widehat{F}_{h'k'l'}|^2$ по только что описанным методам даёт соотношение

$$\begin{aligned} & \left| 2\widehat{F}_{hkl}\widehat{F}_{h'k'l'} - \widehat{F}_{h+h'k+k'l+l'} - \widehat{F}_{h-h'k-k'l-l'} \right| \leq \\ & \leq 1 + \frac{1}{2} (\widehat{F}_{2h2k2l} + \widehat{F}_{2h'2k'2l'}) - \widehat{F}_{hkl}^2 - \widehat{F}_{h'k'l'}^2. \end{aligned}$$

Мы надеемся, что дальнейшее развитие этого метода позволит определить знак или, вообще говоря, фазу для большей части $\widehat{F}_{hkl}$ кристаллической структуры. То, что не все знаки (фазы) могут быть определены этими методами, следует из тех принципиальных неоднозначностей определения кристаллической структуры, которые были выявлены Патерсоном *).

Применение этих неравенств, конечно, существенно требует того, чтобы экспериментальные величины F_{hkl} были выражены в абсолютных единицах. Если применяются рентгенометрические методы, то этими единицами должно служить количество электронов в элементарной ячейке.