УДК 538.945

СИМВОЛЬНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ИХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ КАК ДИАГРАММЫ

Е. Г. Романов

Оперирование по сложившимся правилам фрагментами кристаллических структур при теоретическом анализе структурных серий интерпретируется как элементарные алгебраические действия с абстрактными символами. Отражение симметрии фрагментов и их взаимного расположения в графическом начертании и смещении символов в двух направлениях придает этим действиям характер простейшей диаграммной техники. Описание структур, вывод серий и расчет дифракционных свойств в диаграммном представлении существенно расширяют аналитические возможности метода и могут быть практически полезны в случае структур со случайными нарушениями.

Выделение в кристаллических структурах различных соединений одинаковых по строению частей – фрагментов структур, и описание структур в виде упаковок таких структурных модулей являются обычными приемами анализа структр [1]. Обозначив эти модули символами, возможно однозначно определить любую такую структуру как упорядоченную совокупность или последовательность символов, а такие действия, как сравнение структур, выделение подмножеств в соответствии с каким-либо общим признаком, вывод возможных структур и многие другие выполняются как операции с символами и их последовательностями [2]. Неизбежно возникающие правила операций с символами модулей фактически определяют некоторый математический аппарат. Поэтому следующим естественным шагом является математическая интерпретация действий с символьными обозначениями. Такая формализация необходима для создания ключей, по которым можно найти однотипные структуры в базах данных, и для разработки алгоритмов компьютерного моделирования кристаллических структур и их дифракционных свойств. Более того, она вскрывает общий смысл символьной записи структр как диаграммной техники типа фейнмановской, но относящейся к редко применяемой алгебре для объектов с внутренней симметрией.

Имея в виду пример слоистых соединений, кристаллическая структура которых может быть записана как последовательность символов, обозначающих слоевые модули, будем рассматривать простые алгебраические тождества для последовательностей отвлеченных символов.

Начнем с операции возведения символа a в n-ую степень, которая определяется как n-кратное применение операции умножения

$$a^n = aa...a$$

и которая производит последовательность из n одинаковых символов, в том числе при неограниченном n бесконечную. Если имеется M различных символов, будем отождествлять их перечисление с суммой

$$(a_1, ..., a_M) = (a_1 + ... + a_M) = a_i,$$

где в краткой записи типа a_i здесь и далее полагается, что индексы пробегают все указанные значения. Операция некоммутативного возведения такой суммы в степень n производит сумму всех возможных последовательностей длиной n, например, при $n = 2$ и $M = 2$:

$$a_i^2 = (a_1, a_2)^2 = (a_1 a_1, a_1 a_2, a_2 a_1, a_2 a_2) = a_i a_j.$$

Отнесенные к слоевым модулям a кристаллической структуры некоммутативные алгебраические выражения типа $a_2 a_1$ отражают взаимное расположение модулей в пространстве, если принять направление слева направо за направление оси z, поэтому далее мы будем рассматривать их как схему или рисунок расположения, например, $\mathrm{a}_2\mathrm{a}_1$, и оперировать с ними как с диаграммами. Так, сумму всех последовательностей с любой длиной n, которая является геометрической прогрессией: $a_i^1 + a_i^2 + ...$ мы перепишем в виде суммы диаграмм:

$$\mathbf{a} = \mathrm{a}_i + \mathrm{a}_i \mathrm{a}_j + ...$$

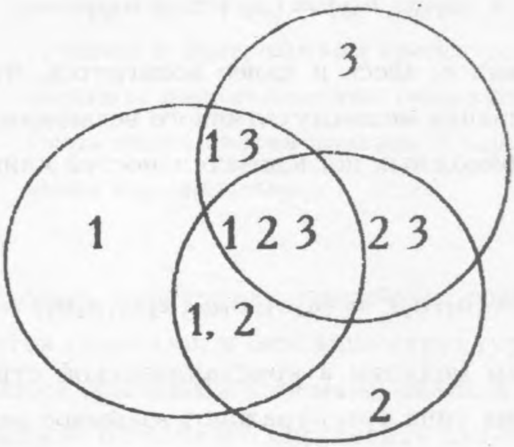
и так же запишем производящее ее рекуррентное соотношение:

$$\mathbf{a} = \mathrm{a}_i + \mathrm{a}_i\mathbf{a}. \tag{1}$$

Теоретический вывод формулы для допустимых кристаллических структур заключается в отборе последовательностей модулей, удовлетворяющих заданным условиям. Ряд действий, выполняемых с этой целью, может быть произведен в самом общем символьном виде. Не ограничиваясь какой-либо одной последовательностью, будем описывать структуры всем набором последовательностей любой длины, которые в них можно встретить. Каждая последовательность $\mathbf{a}$ в (1) начинается с некоторого k-того символа; отражая это дополнительным индексом, можно записать (1) в виде

$$\mathbf{a}_k = \mathrm{a}_k + \mathrm{a}_k\mathbf{a}_l, \tag{2}$$

справедливом и для каждого фиксированного $k = K$ по отдельности. Сначала разобьем это множество последовательностей a_k на подмножества в зависимости от того, присутствуют ли в них те или иные символы, что может быть пояснено диаграммой Вина; например, для символов трех типов:



Отберем из a_k последовательности a_K, содержащие символы a_K только одного типа:

$$(\mathbf{a})_K = (\mathrm{a}_K, \mathrm{a}_K\mathrm{a}_K, \mathrm{a}_K\mathrm{a}_K\mathrm{a}_K, \ldots) = \mathrm{a}_K + \mathrm{a}_K(\mathbf{a})_K. \tag{3}$$

Среди остальных последовательностей a из (1), наряду с каждой, содержащей в себе где либо a_K по одиночке, имеются члены, отличающиеся только тем, что a_K замещено на любое число a_K, стоящих подряд. Поэтому все такие последовательности, где одинаковые символы соседствуют, будем получать после замены a_K на $(a)_K$ из (3), например, при $i = K$ в выражении:

$$\mathbf{a}_i = a_i + a_i \mathbf{a}_{j \neq i} = a_i + a_i(1 - \delta_{i,j})\mathbf{a}_j, \tag{4}$$

которое, в отличие от (2), содержит условие, исключающее последовательности, где соседствует два и более одинаковых символов подряд.

Что касается соседствования разных символов, то условие его допустимости для каждой пары можно выразить символом, который появляется на месте знака умножения. Возможно обойтись и без дополнительных символов, раскрыв в (4) в явном виде сумму по $j(j = L, M, ...)$, и при $i = K$ получим

$$\mathbf{a}_K = a_K + (a_K \mathbf{a}_L, a_K \mathbf{a}_M, ...), \tag{5}$$

где, поскольку $\mathbf{a}_L$ начинается с a_L, фактически можно просто перечислить все допустимые пары.

Определяющим для отбора допустимых структр является *условие однородности*, которое мы рассмотрим в применении к частному случаю модулей, имеющих перпендикулярную оси z плоскость симметрии. Оно требует одинаковых соседей справа и слева для каждого модуля, причем для модуля определенного типа они должны быть одни и те же, где бы он ни встретился в структуре. В результате остаются только периодические последовательности из символов одного типа и последовательности чередования символов двух типов, например a_K и a_L: $\mathbf{a}_K = rma_K + a_K \mathbf{a}_L$, и аналогично для a_L. Систематический вывод всего многообразия структур начинается с поиска устойчивых объединений более простых модулей в существующих структурах. Переобозначение или выделение соответствующей группы символов порождает *однородные* в новых обозначениях последовательности и отделяет связанное с ними подмножество *неоднородных*. Например, периодические с периодом $(a^N)_K a_L$ структуры, в которых соседствует определенное число N одинаковых модулей типа K, образуют *нарастающие* серии.

Так же, как положение символа в последовательности определяет координаты модуля по оси z, наличие относительного смещения модулей по несовпадающему с z направлению может быть отражено расположением символов со смещением вниз или вверх, в частности, в условиях соседствования

$$\mathbf{a} = a + (a\mathbf{a},{}_{a}\,a, ...).$$

Запись формул с использованием двух направлений соответствует уже математическому определению диаграмм.

Придавая смысл диаграмм самим символам, другими словами, учитывая геометрические особенности их начертания [2], можно отождествить, в частности, ряд элементов симметрии символов и стоящих за символами объектов. Для этого необходимо использовать группы символов, остающихся неизменными или преобразующихся друг в друга под действием таких операций симметрии, как поворот и отражение. Например, символ X имеет перпендикулярные рассматриваемой плоскости ось второго порядка и плоскость симметрии, N таких плоскостей симметрии не имеет и преобразуется в И под действием таких операций (например, при наличии фрагментов X в структуре). Друг в друга преобразуются символы из групп A, $\forall$ и E, $\exists$, не имеющие указанной оси симметрии, а также символы p, b, d и q, не имеющие всех указанных элементов симметрии. Их применение для обозначения модулей позволяет, например, в (5), наложить дополнительные симметрийные условия допустимости на производимые последовательности.

Оставляя за символом a смысл обозначения объекта любого типа и симметрии, можно считать (5) основным соотношением, производящим все теоретически допустимые по соседствованию и по симметрии последовательности модулей. В частности, можно отобрать последовательности $\mathrm{a}_{i,j}$, начинающиеся с a_i и оканчивающиеся a_j, относящиеся к одной периодической структуре. Они определяются системой рекуррентных соотношений

$$\mathbf{a}_{i,j} = \mathrm{a}_{i,j} + \mathrm{a}_{i,j}\mathbf{a}_{j+1,j} \ (\mathbf{a}_{j+1,j} = \mathrm{a}_{j+1,j} + \mathrm{a}_{j+1,j}\mathbf{a}_{j+1,j}).$$

Диаграммы не только указывают на тип, особенности и пространственное положение фрагментов. Они позволяют составлять некоторые аналитические выражения, соответствующие определяемым ими структурам, из функций, которые описывают каждый фрагмент. В частности, это дает возможность рассчитать интенсивность рефлексов дифракционной картины в кинематическом приближении. Более того, указание на однозначное соответствие аналитических формул и диаграмм позволяет, наряду с диаграммами для функции Грина для рассеянных электронов, непосредственно использовать их в диаграммной записи решения уравнения дифракции. С тем, чтобы наиболее простым образом показать такую возможность, сопоставим каждому a_j в одномерной периодической последовательности величину $\exp(i2\pi l|\mathrm{a}_i|)$, где l – компонента вектора обратной решетки $H = \{hkl\}$, $|\mathrm{a}_i|$ – размер фрагмента a_i по направлению z. Тогда последовательности $\mathrm{a}_{i,j}$, начинающейся фрагментов a_i и оканчивающейся a_j, будет соответствовать выражение

$$\exp(i2\pi l|\mathrm{a}_i|)...\exp(i2\pi l|\mathrm{a}_j|) = \exp(i2\pi(H, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)),$$

где $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ – вектор, направленный по оси z и начинающийся, для определенности, в точке на плоскости, ограничивающей a_i слева; тогда его конец придется в точку на плоскости, которая ограничивает a_j справа. Эта функция непосредственно входит в выражение для квадрата структурной амплитуды рассеяния [3]

$$V_H V_{-H} = \sum\sum F_i(H)F_j(-H)\exp(i2\pi(H, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)) = F_i\mathrm{a}_i...\mathrm{a}_jF_j,$$

если рассеивающие способности отдельных фрагментов взяты в связанной с каждым из них системе координат с началами в указанных выше точках. Записав решение задачи дифракции с помощью разложения в ряд функции Грина [4], можно подставить полученное выражение для $V_H V_{-H}$, что на диаграммах отражается как замена вершин V на $F(H)$ и замена связывающей их линии на диаграмму последовательности $\mathrm{a}_{i,j}$. Как пример, ниже приведены диаграммы несколько модифицированного решения G_R (жирная линия), в котором через функцию G_{0R} (тонкие линии), дополнительно учитывается вид распределения первичных электронов (δ-образное распределение для тонкого луча) и которое непосредственно описывает распределение рассеянных электронов:

где тонкими линиями со стрелками обозначены $G_{0\pm} = 1/(\omega + E \pm i\delta)$, вершинам в зависимости от направления стрелок соответствует $F(H)$ или $F(-H)$. Для структур со случайными нарушениями их описание набором символьных последовательностей может быть непосредственно связано с расчетом вероятности встретить дефектный участок в структуре. Использование диаграмм упрощает выделение и оценку вкладов различных нарушений в рассеяние.

Таким образом, таким действиям, как сравнение структур, выделение в структурах различных соединений одинаковых частей, выделение подмножеств в соответствии с каким-либо признаком, вывод возможных последовательностей и многим другим, дается математическая интерпретация. Они могут быть адекватно отражены элементарными алгебраическими действиями с абстрактными символами. Отражение симметрии структурных модулей и их взаимного расположения в графическом начертании и смещении символов в двух направлениях придает этим действиям характер простейшей диаграммной техники. Это позволяет формализовать основные этапы анализа модульных кристаллических структур, дать систематизированное описание серий структур и расчет их дифракционных свойств в диаграммном виде.

Автор благодарен акад. Б. К. Вайнштейну и акад. Н. С. Бахвалову за внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Звягин Б. Б. Политипизм в современной кристаллографии. Кристаллография, **32**, 673 (1987).

[2] Звягин Б. Б., Романов Е. Г. Препринт ФИАН N 42, М., 1990.

[3] Каули Дж. Физика дифракции. Пер. с англ. Мир, М., 1979.

[4] Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. Пер. с англ. Мир, М., 1985.

Поступила в редакцию 28 ноябра 1996 г.