

Член-корреспондент АН СССР С. Т. КОНОБЕЕВСКИЙ

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ БРЭГГОВСКИХ ПРОЕКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ БЫСТРО СХОДЯЩИХСЯ РЯДОВ

При решении задачи об атомном строении кристаллов одним из наиболее широко применяемых приемов является способ построения проекций электронной плотности на одну из координатных плоскостей (или на какую-либо иную). Дело сводится к суммированию ряда

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h, k} F_{hk0} e^{2\pi i (hx + ky)}, \quad (1)$$

где $|F_{hk0}| \sim I_{hk0}^{1/2}$, I_{hk0} — интенсивность интерференции $hk0$, исправленная на некоторые угловые факторы, определяемые условиями эксперимента; h, k — индексы интерференции. Для решетки с центром симметрии ряд пишется следующим образом:

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h, k} F_{hk0} \cos 2\pi (hx + ky) \quad (2)$$

с действительными коэффициентами, знак которых, однако, не может быть в общем случае определен по экспериментальным данным. Ряды (1), (2), как правило, — плохо сходящиеся. Действительно, максимальное значение $|H| = 2/\lambda$. Это дает, в случае наиболее употребительного излучения λ $K_{\alpha}\text{Fe} - \text{Cu}$, от 1 до $1,3 \times 10^8$ см, что приблизительно соответствует падению атомной f -кривой всего в 2—3 раза. Обрыв ряда (1), (2) на членах с коэффициентами того же порядка величины, как и первые члены, должен приводить и, конечно, приводит к весьма значительным флуктуациям рассчитанной плотности (ρ), передающим не действительную вариацию электронной плотности, а лишь дефекты расчета. В тех случаях, когда наряду с тяжелыми атомами в ячейке находятся и более легкие, это легко может повести к ложному определению позиций легких атомов и дать совершенно неверные результаты при анализе кристаллической структуры. Использование более коротковолнового излучения (например Mo) затрудняется тем, что для сложных кристаллов с большой ячейкой число линий, подлежащих суммированию, чрезвычайно возрастает и делает всю операцию построения двумерной проекции весьма мало привлекательной. Поэтому использование вместо (1) и (2) более быстро сходящихся рядов дало бы в структурном анализе кристаллов существенные преимущества.

С другой стороны, очевидно, что суммирование электронной плотности вовсе не является единственным способом определения позиций атомов в кристалле. Любая функция координат, обладающая

теми же симметрическими свойствами, что и электронная плотность, может послужить для той же цели. В качестве такой функции удобно выбрать электростатический потенциал, создаваемый электронами. Если спроектировать его на основные координатные плоскости, то получаются проекции, аналогичные брэгговским, с той только разницей, что теперь приходится суммировать гораздо быстрее затухающие ряды, вследствие чего исчезает опасность получения ложных максимумов. Как известно, потенциал в кристалле может быть выражен в виде ряда, аналогичного ряду для электронной плотности:

$$\varphi(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} G_{hkl} e^{2\pi i (hx + ky + lz)}. \quad (3)$$

Используя уравнение Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho, \quad (4)$$

находим связь между коэффициентами G и F :

$$G_{hkl} = F_{hkl} / \pi H^2. \quad (5)$$

Имея в виду кристалл с центром симметрии, интегрируя по z с целью получения проекции на плоскость xy , получаем:

$$\varphi = \frac{1}{\pi A} \sum_{hk} \frac{F_{hk0}}{hk H^2} \cos 2\pi (hx + ky). \quad (6)$$

Этот ряд сходится уже значительно быстрее, чем (2).

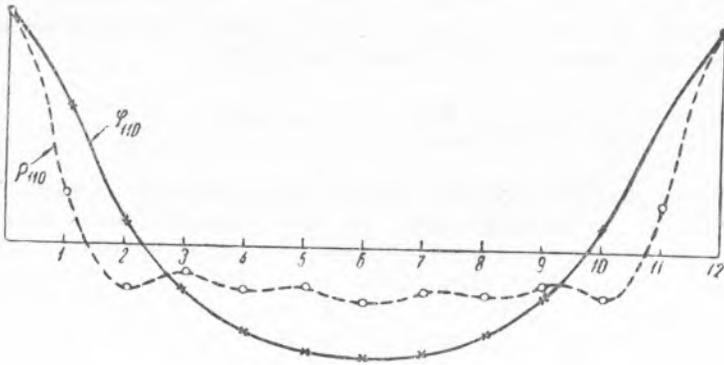


Рис. 1

Так, мы имеем для последних интерференций добавочный коэффициент ослабления порядка:

$$\xi = \lambda^2 / 4\bar{r}^2,$$

где \bar{r} — среднее расстояние между атомами $\cong 2-3 \text{ \AA}$. Беря в качестве примера $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,54$ и $\bar{r} = 2,5 \text{ \AA}$, находим $\xi < 0,1$.

Чтобы яснее видеть преимущества, которые дает использование ряда вида (6) вместо общепринятых рядов вида (2), далее показан результат суммирования обоих этих рядов для случая проекции гранецентрированного куба Al на плоскость xy . В данном случае все структурные амплитуды $S = F(H) / f(H)$ одинаковы и положительны. Уменьшение $F(H)$ обуславливается зависимостью атомного фактора Al — $f(H)$ от вектора $|H|$, которую находим из f -кривой для Al. Мною она взята по табличным данным, приведенным у

Комптона (1)*. Суммирование выполнено в двух случаях. В первом случае ряд обрывается на $h^2 + k^2 = 72$ (рис. 1), во втором при $h^2 + k^2 = 32$ (рис. 2).

Суммирование проводится по диагонали квадрата xy , которая делится на 24 части. Ряд для этого случая имеет вид:

$$\varphi_n \cong \sum_{hk} \frac{f(H)}{h^2 + k^2} \cos 2\pi \frac{n}{24} (h + k). \quad (7)$$

Вместе с тем вычислен обычный ряд

$$\rho_n \cong \sum_{hk} f(H) \cos 2\pi \frac{n}{24} (h + k). \quad (8)$$

Результаты показаны на рис. 1 и 2, причем ординаты для обеих функций в точке $H=0$ для удобства сравнения приведены к одному значению. Легко видеть, что:

1. В то время как ряд (7), как в случае обрыва при $h^2 + k^2 = 72$, так и при $h^2 + k^2 = 32$, дает совершенно гладкую кривую с максимумами в точках $x=0$ и $x=1/2$ (вторая часть кривой не приводится, так как она повторяет первую), ряд (8) дает несколько дополнительных ложных максимумов. В случае более сложной структуры последние легко могут быть приняты за проекции слабых атомов.

2. „Контрастность“ кривой (7) во всяком случае не хуже, чем в случае ряда (8). По сравнению с междуатомным расстоянием $n=12$, „размеры“ атома около 4—6 достаточно малы, чтобы опасаться ошибок вследствие наложения проекций соседних атомов.

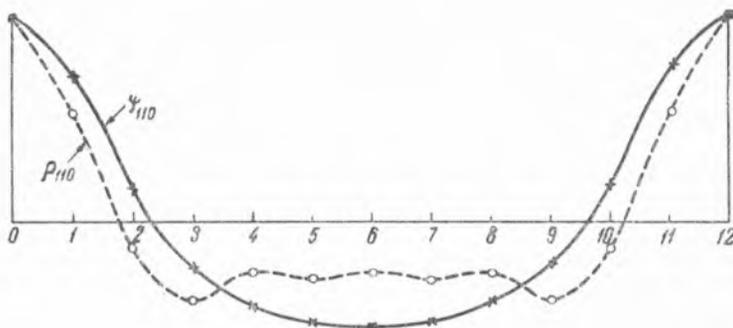


Рис. 2

3. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что более ранний обрыв ряда почти не сказывается на форме кривой (7), но в то же время резко изменяет контуры кривой электронной плотности.

Все сказанное позволяет утверждать, что применение быстро сходящихся рядов потенциала (3), (6) в структурном анализе может существенно облегчить операции суммирования, позволяя ограничиться относительно малым числом членов ряда, и сделать результаты его свободными от ошибок вследствие неполноты используемых рядов.

Поступило
5 XI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Compton and S. K. Allison, X-rays in Theory and Experiment, 1935, New York.

* Атомный фактор для Al хорошо аппроксимируется формулой $f(H) = Ze^{-\alpha H^2}$, где $Z=13$, а $\alpha=0,878 \cdot 10^{-6}$.