

Б. К. ВАЙНШТЕЙН и З. Г. ПИНСКЕР

ПРИМЕНЕНИЕ ГАРМОНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 9 XI 1948)

В современном рентгеноструктурном анализе широко используется представление кристаллической решетки по Фурье. Электронная плотность кристалла $\rho(xyz)$ разлагается в трехмерный ряд Фурье

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{H})}. \quad (1)$$

Интенсивность (hkl) отражения рентгеновских лучей пропорциональна квадрату структурной амплитуды $|F_{hkl}|^2$. Используя полученные из эксперимента значения модуля структурной амплитуды $|F_{hkl}|$ и определяя косвенным путем фазу*, можно суммированием ряда (1) получить полное представление о строении кристалла, которому отвечает картина распределения электронной плотности.

Дифракция электронов в кристаллической решетке также может быть использована для построения синтеза Фурье.

В теории атомного рассеяния при решении уравнения Шредингера для волновой функции получают выражение:

$$\psi \sim e^{ikz} - \frac{2\pi m}{h^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-ik(nr')} \varphi(x'y'z') \psi(x'y'z') d\tau', \quad (2)$$

где первый член выражает падающую и второй — рассеянную волну. Таким образом, рассеянная амплитуда складывается из волн, исходящих от отдельных элементов объема атома, причем на расстоянии, равном единице, элементарная рассеянная амплитуда имеет значение:

$$\frac{2\pi m}{h^2} \varphi(x'y'z') \psi(x'y'z') d\tau'. \quad (3)$$

Здесь $\varphi(x'y'z')$ представляет величину потенциала в элементарном объеме $d\tau'$ с координатами $x'y'z'$, $\psi(x'y'z')$ — соответствующая волновая функция.

Естественно, что рассеяние от всего кристалла определяется суммированием (или интегрированием) выражений типа (2) по всем атомам решетки. Другими словами, в отличие от рентгеновских лучей, электроны отклоняются не электронной плотностью, а потенциалом кристаллической решетки, зависящим от потенциала составляющих решетку атомов.

Подставляя вместо $\varphi(x'y'z')$ сумму потенциалов ядра и электронной оболочки в данном объеме $d\tau'$ и приближенно принимая для

* Определение фазы производится с использованием приближительной модели структуры.

$\psi(x'y'z')$ невозмущенную амплитуду e^{ikz} , получают атомную амплитуду для электронов:

$$f_{\varepsilon}(\vartheta) = \frac{e^2}{2mv^2} \left[Z - f_p \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right) \right] \frac{1}{\sin^2 \vartheta}, \quad (4)$$

где $f_p(\sin \vartheta/\lambda)$ обозначает величину атомной амплитуды для рентгеновских лучей, Z — атомный номер.

Интенсивность дифракционного максимума электронограммы дается формулой

$$I_{hkl} = kpd^2 \left(\sum_{\text{ячейка}} f_{\varepsilon_i} e^{2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{H})} \right)^2. \quad (5)$$

Выражение

$$\sum_{\text{ячейка}} f_{\varepsilon_i} e^{2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{H})} = u_{hkl} = \frac{2\pi m}{h^2} \Phi_{hkl}. \quad (6)$$

является структурной амплитудой для электронов. Модуль Φ_{hkl}

$$|\Phi_{hkl}| = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{k_1 pd^2}}, \quad (7)$$

можно, как и в случае рентгеновских лучей, находить из интенсивности наблюдаемых отражений.

Рассеяние электронов на непрерывно-распределенном потенциале решетки $\varphi(xyz)$ дается выражением

$$\Phi_{hkl} = \int_V \varphi(xyz) e^{2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{H})} dV, \quad (8)$$

поскольку рассеивающая способность каждого элемента объема ячейки dV пропорциональна потенциалу $\varphi(xyz)$, а фаза учтена экспоненциальным множителем.

Потенциал кристаллической решетки, являющийся трехмерной периодической функцией координат, можно разложить, аналогично выражению (1), в ряд, причем, как это следует из теории рядов Фурье, коэффициенты ряда вычисляются по формуле (8):

$$\varphi(xyz) = \frac{1}{v} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Phi_{hkl} e^{-2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{H})}. \quad (9)$$

Таким образом, находя из интенсивностей рефлексов электронограммы значения модулей $|\Phi_{hkl}|$, можно получить картину распределения потенциала кристаллической решетки, максимумы которого отвечают центрам тяжести атомов.

Соответствие между потенциалом кристаллической решетки и зарядами составляющих ее частиц устанавливается⁽¹⁾ уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(xyz) = -4\pi [\rho'(xyz) - \rho(xyz)],$$

где ρ' — заряд составляющих решетку ядер, сосредоточенный в дискретно расположенных точках, а ρ — непрерывно распределенная электронная плотность, откуда

$$\Phi_{hkl} = \frac{F'_{hkl} - F_{hkl}}{\pi H^2}. \quad (10)$$

Здесь F_{hkl} — коэффициенты ряда (1) для электронной плотности, а F'_{hkl} — амплитуды рассеяния от ядер. Разность $F'_{hkl} - F_{hkl}$ соответствует разности $Z - f_p$ в формуле (4).

Ряды для электронной плотности обычно нормируются. Нулевой член ряда (1) F_{000} определяется числом электронов в элементарной ячейке z и ее объемом v : $F_{000} = z/v$.

Поскольку полный заряд ячейки равен нулю, т. е. $F_{000} = F'_{000}$, нулевой член ряда (9) для потенциала Φ_{000} остается неопределенным и не может быть вычислен из формулы (10). Это отражает собою тот факт, что при разложении в ряд кристалл полагается бесконечно протяженным, нахождение же нулевого члена потенциала требует рассмотрения ограниченного кристалла и задания условий на границе (поверхности) (2). Физический смысл члена Φ_{000} — некоторый средний потенциал решетки, который проявляется в наличии преломления электронных волн на границе кристалла.

Известно, что, измеряя смещение рефлексов при отражении электронов от монокристаллов по сравнению с положением, рассчитанным без учета преломления, можно определить величину Φ_{000} (3). Знание этой величины для исследуемой решетки позволит построить точную картину распределения потенциала.

Следует, однако, отметить, что для целей структурного анализа вполне достаточно построение ряда (9) без нулевого члена, поскольку даже относительные значения потенциала определяют положения максимумов, т. е. центров тяжести атомов.

Из формулы (10), так же как из формулы для атомной амплитуды при рассеянии электронов (4), следует, что электронографический ряд для потенциала (9) будет обладать, вообще говоря, лучшей сходимостью, чем рентгеновский ряд для электронной плотности. Это становится особенно ясным, если сравнить относительный ход кривых атомного рассеяния для рентгеновских лучей и для электронов. На рис. 1 приведены соответствующие кривые для бария ($Z = 56$). Обычно используемый интервал значений $\sin \theta/\lambda$ — от 0,1 до $0,6 \cdot 10^{-8}$. В то время, как обрывая рентгеновский ряд при значении $\sin \theta/\lambda = 0,6 \cdot 10^{-8}$, мы отбрасываем члены с f_p , которое по величине сравнимо с таковым в использованных членах, в электронографическом ряду главные члены с большими f_e используются полностью.

Исходя из того, что ряд для потенциала сходится быстрее ряда для электронной плотности, С. Т. Конобеевский (4) предложил в рентгеноструктурном анализе для улучшения сходимости переходить от значений F_{hkl} по формуле $G_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{\pi H^2}$ к значениям G_{hkl} и строить соответствующий ряд. Как видно из сравнения с формулой (10), такой ряд будет отражать лишь потенциал, создаваемый электронной оболочкой.

Формальное тождество операции при построении рентгеновских и электронографических рядов позволяет использовать в электроногра-

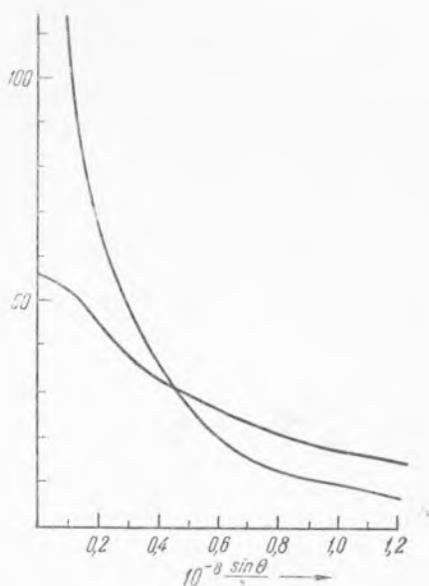


Рис. 1. Атомный фактор рентгеновских лучей и электронов для Ва, $Z = 56$. Крутая кривая относится к электронам

фии также построение Φ^2 -рядов, дающих векторную диаграмму меж-
 атомных расстояний, приемы обострения пиков, нахождения знаков
 амплитуд и т. п.

Как это следует из формулы (10), получаемые из электроногра-
 фической интерференционной картины значения $|\Phi_{hkl}|$ отражают
 действие не только распределенной непрерывно электронной плот-

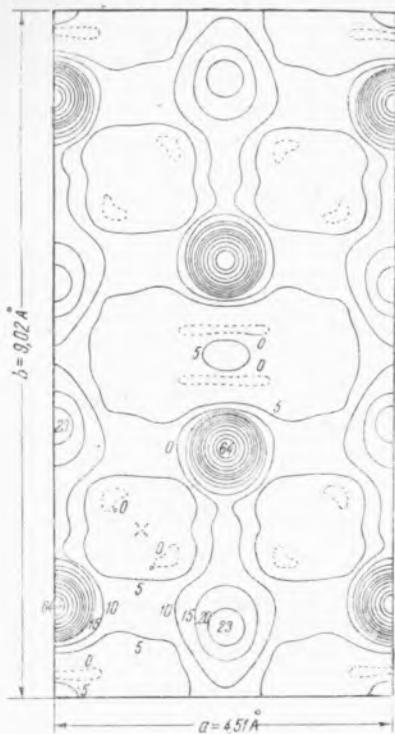


Рис. 2

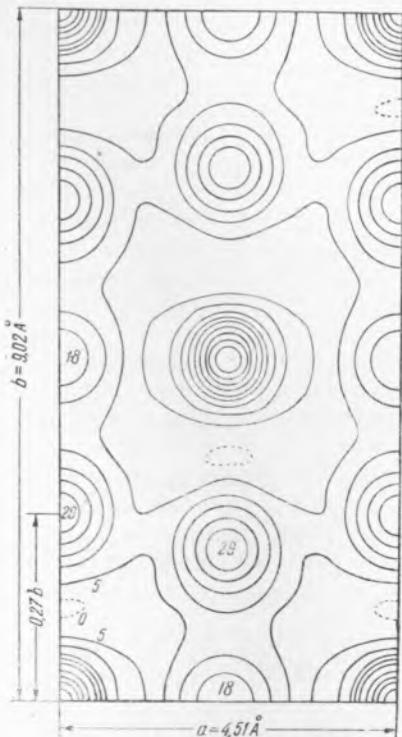


Рис. 3

ности (член F_{hkl}), но и действие заряда ядер составляющих решет-
 ку атомов (член F_{hkl}), что не имеет места в случае использования
 рентгеновских лучей.

Таким образом, при построении электронографических представ-
 лений кристаллической решетки по Фурье принципиально возможно
 уловить такие детали, которые „невидимы“ для рентгеновских лучей,
 например локализацию водородных связей и т. п.

На рис. 2 и 3 приведены построенные по интенсивностям реф-
 лексов электронограмм синтез Паттерсона и проекция Фурье потен-
 циала на плоскость xu ромбической структуры моногидрата хлори-
 стого бария $BaCl \cdot H_2O$. Использование относительных значений
 интенсивностей дает картину распределения потенциала с точностью
 до множителя (рис. 3). В максимумы 64 проектируются тяжелые ато-
 мы Ba и один из Cl, под максимумом 23 скрывается другой Cl и
 частица H_2O .

Институт кристаллографии
 Академии наук СССР

Поступило
 26 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Bethe, Ann.¹d. Phys., 87, 55 (1928). ² M. v. Laue, Z. Krist., 103, 54 (1940). ³ S. Miyake, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 22, 666 (1940). ⁴ С. Т. Ко-
 нобеевский, ДАН, 59, 33 (1948).