

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

## НОРМИРОВКА РЯДОВ ФУРЬЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

*(Представлено академиком В. А. Фоком 16 X 1953)*

Для ряда задач структурного анализа кристаллов, например для определения знаков структурных амплитуд, существенным является приведение структурных амплитуд к абсолютной шкале, т. е. выражение их в электронных единицах.

Это приведение можно произвести следующим образом. Равенство Буняковского (теорема замкнутости) связывает сумму квадратов модулей коэффициентов Фурье со средним квадратическим значением (существенно положительной) электронной плотности ячейки объема  $V$ :

$$\bar{\rho}^2 = \frac{1}{V} \int \rho^2(\mathbf{r}) d\tau = \frac{1}{V^2} \sum_{h, k, l=-\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2. \quad (1)$$

Большие значения  $\rho(\mathbf{r})$ , а тем более  $\rho^2(\mathbf{r})$  принимает только в атомах, поэтому интеграл (1) с большой точностью можно заменить суммой интегралов по всем атомам ячейки

$$g_i = \int \rho_i^2(\mathbf{r}) d\tau, \quad \bar{\rho}^2 = \frac{\sum_i g_i}{V}. \quad (2)$$

С другой стороны, величину  $g_i$  можно подсчитать через  $f$ -кривую воспользовавшись интегральным равенством Буняковского, которое в одномерном случае записывается как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\rho(x)|^2 dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |f(s)|^2 ds,$$

а для трехмерного случая и сферически симметричного атома примет вид

$$g_i = \int \rho_i^2(\mathbf{r}) d\tau = 4\pi \int_0^{\infty} \rho_i^2(r) r^2 dr = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} f_i^2(s) s^2 ds. \quad (3)$$

Зная  $g_i$ , можно нормировать амплитуды к абсолютным значениям по соотношению

$$\sum_i g_i = \frac{1}{V} \sum |F_{hkl}|^2, \quad (4)$$

получаемому из сравнения (1) и (2).

Среднее квадратичное значение электронной плотности атома зависит от теплового движения, уменьшаясь с «размытием» атома при усилении тепловых колебаний. Это обстоятельство выражается в том, что  $f(s)$  в (3) есть атомно-температурный фактор, т. е. уже содержа-

щий множитель  $e^{-u}$ . Для подсчетов  $g_i$  были использованы теоретические  $f(s)$ -кривые согласно статистической теории, приведенные в (1). Статистическая теория (2) учитывает не только увеличение электронной плотности атомов с атомным номером  $Z$ , но и изменение его «формы», т. е. относительно большую концентрированность у центра электронной плотности тяжелых атомов, что существенно для значений  $\bar{\rho}^2$ . Изменение «формы» атома соответствующим образом отзывается на  $f$ -кривых, которые, как и атомы, не являются подобными, как это принимают иногда для упрощения расчетов в структурном анализе кристаллов.

Для подсчетов  $g$  в (3) подставлялось  $f$  по статистической теории, умноженное на температурный множитель:

$$f(s) = f_{\text{статист}}(s) e^{-B(\sin \theta / \lambda)^2}; \quad B = 8\pi^2 \bar{u}_x^2. \quad (5)$$

Подсчет  $g$  производился для  $Z = 8, 16, 32, 64$  и  $80^*$  и  $B = 1, 2, 3, 4$  численным интегрированием по (3), т. е. находилась площадь под кривой  $D(s) = \frac{1}{2\pi^3} f^2(s) s^2$ , которая является некоторой «радиальной плотностью» в обратном пространстве (рис. 1). По полученным результатам была найдена зависимость  $g$  от  $Z$  вида  $g = kZ^\alpha$ , причем  $k$  и  $\alpha$  зависят от  $B$ . Отличие результата, получаемого расчетом по приводимым ниже формулам (6), от результата прямого интегрирования для произвольного  $Z$  в худшем случае дает отклонение  $\sim 2\%$ . Вполне удовлетворительными получаются значения  $g$ , если сравнить их с данными прямого интегрирования даже по  $f$ -кривым для легких атомов по Фоку — Хартри, а не по статистической теории (кроме водорода), что естественно объясняется «интегральностью»  $g$ , мало чувствительного в целом к незначительным различиям статистических и точных  $f$ -кривых.

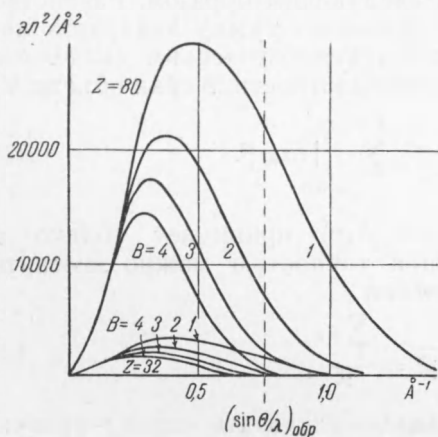


Рис. 1. Радиальная функция  $D(s)$  для  $Z = 80$  и  $32$  при различных  $B$

Были получены следующие значения  $g$  для различных  $B$  ( $\text{эл}^2/\text{Å}^3$ ):

$B = 1,$	$g = 0,44 Z^{2,47},$	$p = 0,66;$	
$B = 2,$	$g = 0,29 Z^{2,42},$	$p = 0,82;$	
$B = 3,$	$g = 0,23 Z^{2,38},$	$p = 0,94;$	(6)
$B = 4,$	$g = 0,20 Z^{2,34},$	$p = 0,97.$	

Значения  $k$  и  $\alpha$  в зависимости от  $B$  даны на рис. 2, по которому можно находить их при нецелочисленном  $B$ . Для проведения нормировки следует заранее оценить величину  $B$ , которая, как известно, обратно пропорциональна массе атомов и дебаевской температуре кристалла, связанной с его упругими константами. Ориентировочно можно рекомендовать пользоваться следующими значениями  $B$ : для органических кристаллов  $B \approx 4$ , для таких же кристаллов, содержа-

\* Статистическая  $f$ -кривая для  $Z = 8$  и значения  $f$ -кривых для  $\sin \theta / \lambda > 1,2 \cdot 10^{-8}$  были найдены по  $f$ -кривой цезия ( $Z = 55$ ), приведенной в (1) до  $\sin \theta / \lambda = 2,0 \cdot 10^{-8}$ .

щих тяжелые атомы,  $B \approx 3$ ; для неорганических солей  $B \approx 2$ ; при наличии в них тяжелых атомов  $B$  приближается к 1; для тугоплавких кристаллов типа силикатов  $B \approx 1$  и менее.

Следует отметить, что ошибка в оценке  $B$  не очень сильно отзовется на нормировке — например, при переходе от  $B = 4$  к  $B = 3$  нормированные значения  $F^2$  изменятся приблизительно на 15%, а следовательно,  $F$  на 8%; даже переход от  $B = 4$  к  $B = 2$ , даст, соответственно,  $\sim 30$  и 15%. Такая точность еще достаточна для определения знаков.

Таким образом, например, для органических соединений нормировка (4) примет вид:

$$\frac{1}{V} \sum |F_{hkl}|^2 = 0,20 \sum Z_i^{2,34} = n \cdot 13 \text{ эл}^2/\text{А}^3. \quad (7)$$

Последнее выражение в (7) относится к тому случаю, когда в ячейке есть только  $n$  атомов углерода (для которого  $0,2 \cdot 6^{2,34} = 13$ ; водородом можно пренебречь). График рис. 1 позволяет применять формулы (6), если имеется обрыв ряда, что отвечает отсечению части площади прямой  $s_{\text{обр}}$ . Тогда значения  $g$  по (6) следует умножить на отношение оставшейся части площади ко всей площади. Величина этого отношения  $p$  для  $(\sin \theta / \lambda)_{\text{обр}} = 0,6 \cdot 10^{-8}$  дана в третьем столбце (6) и (6').

Положительными сторонами указанного метода нормировки являются: учет сразу всех наблюдаемых отражений, т. е. максимальное усреднение ошибок, и полное отсутствие каких-либо предположений о размещении атомов в ячейке. Недостаток его заключается в необходимости предварительной, хотя бы и грубой, оценки теплового движения через выбор определенной величины  $B$ .

Совершенно аналогичные соотношения существуют и для проекции электронной плотности:

$$\frac{1}{S} \sum |F_{hko}|^2 = \sum_i g'_i \quad (4')$$

$$\begin{aligned} B = 1, & \quad g' = 0,385 Z^{2,37}, & p = 0,83; \\ B = 2, & \quad g' = 0,315 Z^{2,33}, & p = 0,93; \\ B = 3, & \quad g' = 0,275 Z^{2,30}, & p = 0,98; \\ B = 4, & \quad g' = 0,245 Z^{2,28}, & p = 0,99. \end{aligned} \quad (6')$$

Однако, если переход от  $\bar{\rho}^2$  всей ячейки к  $\Sigma \bar{\rho}_i^2$  по атомам является точным, аналогичный переход в случае проекций менее надежен вследствие возможных перекрытий атомов и может дать заниженное значение  $\Sigma F_{hko}^2$ . Поэтому формулу (4') можно применять лишь для уплощенных ячеек и проекций вдоль короткого ребра, когда возможность перекрытия мала. Перекрытие можно было бы учесть путем подстановки в (6')  $(Z_i + Z_h)^\alpha$ , однако заранее характер перекрытий нам неизвестен.

Поступило  
19 VIII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin, 1935, в. II, стр. 571—573. <sup>2</sup> П. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применения, 1951.

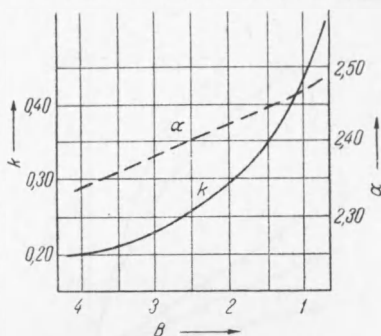


Рис. 2. Зависимость  $k$  и  $\alpha$  от  $B$