

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ
МЕТОДОМ ПРОБ*****С. Т. Конобеевский***

Состоит ли кристалл из атомов? Разумеется да, если понимать под этим только то, что кристалл строится из отдельных атомов, складывающихся в пространственную решётку. Но вопрос может быть поставлен и иначе. Сохраняют ли атомы в кристалле свою индивидуальность, можно ли различать в кристалле отдельные атомы? Этот вопрос заслуживает более подробного рассмотрения.

Если изобразить атом какого-нибудь металла, например Al, как его представляет современная теория, в виде непрерывного облака электронного заряда вокруг положительно заряженного ядра, то «размеры» такого атома, вообще говоря, окажутся больше, нежели место, предоставленное ему в кристалле. Электронные облака соседних атомов должны перекрываться. Например, можно подсчитать, что в атоме Al вне сферы, проведённой радиусом, равным половине ближайшего расстояния двух соседних атомов в кристалле, окажется заряд, равный около 1,6 электрона; это представляет довольно значительную часть общего заряда атома (3 электрона). При таких условиях, если атомы образуют кристалл, то взаимодействие электронов друг с другом и с соседними ядрами, очевидно, должно приводить к их перераспределению. Теория металла в её современном виде, к сожалению, не в состоянии предсказать, каким будет в том или ином случае это новое распределение. Однако несомненно, что оно должно быть подчинено симметрии пространственной решётки, образуемой ядрами атомов. Таким образом, в кристалле приходится различать уже не отдельные атомы, а скорее непрерывный электронный континуум, плотность которого подчиняется закону трёхмерной периодичности.

Диффракция рентгеновских лучей в кристалле даёт возможность непосредственно определять коэффициенты ряда Фурье, посредством которого это периодическое распределение может быть представлено. Произведя разложение электронной плотности

$A(\mathbf{r})$ в интеграл

$$A(\mathbf{r}) = \int S(\mathbf{H}) e^{-2\pi i (\mathbf{H}, \mathbf{r})} d\tau_r; \quad d\tau_r = dx dy dz \quad (1)$$

или, для периодической функции, в трёхмерный ряд Фурье:

$$A(\mathbf{r}) = \sum S_n e^{-2\pi i (\mathbf{H}, \mathbf{r})}, \quad (2)$$

мы из теории диффракции в кристаллах найдём, что функция от индексного вектора $S(\mathbf{H})$, являющаяся Фурье-трансформацией функции электронной плотности $A(\mathbf{r})$, пропорциональна (по модулю) квадратному корню из относительной интенсивности рентгеновского луча, «отражённого» плоскостью, представляемой вектором (\mathbf{H}) как по направлению (\mathbf{H} перпендикулярен этой плоскости), так и по величине:

$$\frac{1}{|H|} = d_{h_1 h_2 h_3}, \quad (3)$$

где $d_{h_1 h_2 h_3}$ — межплоскостное расстояние грани с индексами h_1, h_2, h_3 . Заданием системы коэффициентов S_n в (2) периодическое распределение электронов в кристалле полностью описано, и дело за осуществлением таких экспериментальных условий, при которых может быть получена и с достаточной точностью промерена полная система коэффициентов S_n . Последнее, однако, как известно, встречает весьма серьёзные затруднения. Практическая необходимость преждевременного обрыва ряда, вызванная ограниченностью рентген-диффракционного спектра при слабом его затухании, привела к идее введения в ряд искусственного затухающего (с увеличением H) множителя, что равнозначно введению некоторой неопределённости в положение диффракционных центров решётки^{1,2}. Это, повидимому, столь сильно искажает действительное распределение³, что метод становится сомнительным. Однако если бы даже суммирование (2) и можно было бы осуществить вполне корректно, то всё же полученный результат сам по себе не может удовлетворить, так как для того, чтобы извлечь из него какой-нибудь вывод, имеющий физическое значение, нужно всё же тем или иным способом из полученного распределения выделить отдельные атомы. Каких-нибудь теоретически обоснованных правил для этого приёма не существует. Многие авторы, руководствуясь качественными соображениями, пытаются графически строить границы между собственно атомами (ионами) в металлах и областью постоянной плотности заряда, считая последнюю указанием на существование «свободных электронов». В проведении этих границ допускается часто значительный произвол, поэтому неудивительно, что разные авторы находят в одном

и том же металле разное количество «свободных электронов» и разную степень ионизации атомов. Вместо того, чтобы пользоваться искусственными приёмами разделения непрерывной функции $A(\mathbf{r})$ на часть, принадлежащую ионам, и часть, принадлежащую решётке, можно принять с самого начала, что функция $A(\mathbf{r})$ образуется, как сумма, по источникам, которыми служат отдельные атомы, т. е. положить:

$$A(\mathbf{r}) = \int P(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\tau_{r'} \quad (4)$$

где $P(\mathbf{r}')$ есть функция, описывающая распределение атомов, а $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{R})$ — распределение электронов внутри атома (см. рис. 1). Для упрощения в дальнейшем принимаем, что все атомы одинаковы. Как известно из теории интегралов Фурье (теорема свёртки), трансформация функции (4) будет простым произведением Фурье-трансформаций P и ρ , т. е.

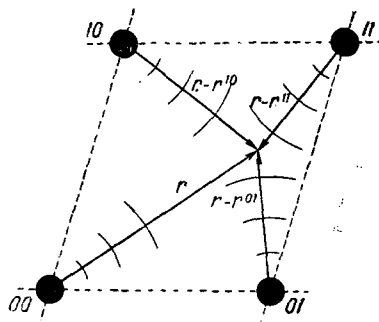


Рис. 1.

$$\left. \begin{aligned} A(\mathbf{r}) &= \int L(\mathbf{H}) F(\mathbf{H}) e^{-2\pi i (\mathbf{H}, \mathbf{r})} d\tau_{\mathbf{H}}; \\ L(\mathbf{H}) &= \int P(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{H}, \mathbf{r})} d\tau_{\mathbf{r}}; \\ F(\mathbf{H}) &= \int \rho(\mathbf{R}) e^{2\pi i (\mathbf{H}, \mathbf{R})} d\tau_{\mathbf{R}}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Но трансформация $\rho(\mathbf{R}) F(\mathbf{H})$ представляет дифракционное изображение атома, находящегося в точке \mathbf{r} , а трансформация $P(\mathbf{r}) L(\mathbf{H})$ есть для периодической неограниченной решётки ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — векторы переноса) хорошо известная трёхмерная дельта-функция, отличная от нуля только в точках \mathbf{H} , соответствующих

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3, \\ \mathbf{b}_1 &= \frac{[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1 | [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3])}, \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (6)$$

Так как опыты по дифракции в кристаллической решётке равнозначны нахождению Фурье-трансформации функции $A(\mathbf{r})$, которая, как видно выше, всегда получается в виде произведения

$$L(\mathbf{H}) F(\mathbf{H}),$$

то вместо непрерывного поля $F(\mathbf{H})$, необходимого для полного определения электронного распределения в атоме, мы получаем всегда только отдельные точки этого поля, подобно тому как типографское клише состоит из отдельных точек—так называемого растра. К сожалению, в случае диффракции в периодической решётке этот растр, ограничивающий сведения о функции $F(\mathbf{H})$, оказывается гораздо более редким, нежели растр типографского клише, и тем более редким, чем более сближены атомы в кристалле.

Если какая-нибудь кривая $F(\mathbf{H})$ известна только в отдельных точках, то соответствующая ей трансформация Фурье $\rho(\mathbf{R})$, вообще говоря, остаётся неопределённой до тех пор, пока не выбран тот или иной способ интерполяции. Обычно такую интерполяцию мы совершаем, выбирая наиболее «гладкую» кривую. Тем не менее очевидно, что, поскольку выбор неоднозначен, одно и то же действительно существующее распределение электронной плотности может быть разложено на «атомы» различными способами.

Легко видеть, что эта неоднозначность особенно касается наиболее периферической части атома, т. е. той, где атомы значительно перекрываются друг с другом, и где было бы особенно интересно знать поведение функции $\rho(\mathbf{R})$. Действительно, для более точного представления этой области нужно знать ход функции $F(\mathbf{H})$ при малых значениях \mathbf{H} . Но как раз в этой области $F(\mathbf{H})$ имеет большую кривизну и мало определяющих точек \mathbf{H} , не говоря уже о том, что при

$$0 < |\mathbf{H}| < |\mathbf{H}|_{\min} \approx \frac{1}{d},$$

где d —расстояние между двумя соседними атомами, она вообще не имеет точек, что делает рассмотрение атома за этими пределами лишённым смысла.

Хотя функции $\rho(\mathbf{R})$ и $F(\mathbf{H})$ кажутся в математическом смысле вполне обратимыми, в действительности они во многих отношениях существенно различаются друг от друга.

Одним из таких отличий является то, что функция $\rho(\mathbf{R})$ довольно «чувствительна» к изменению $F(\mathbf{H})$, но, наоборот, $F(\mathbf{H})$ сравнительно мало чувствует небольшие вариации $\rho(\mathbf{R})$. Мы покажем это на следующем примере. Функция $\rho(\mathbf{R})$ может быть найдена, исходя из теоретического представления о строении атомов, используя метод В. А. Фока-Хартри, передающий существенное в строении атома. Получающиеся по этому методу радиальные распределения электронной плотности в атомах показывают хорошо выраженные колебания $\rho(\mathbf{R})$, соответственно K, L, M, \dots —уровням атома (см., например, ⁴). С другой стороны,

имея $\rho(R)$, можно вычислить $F(H)$, например, по формуле

$$F(H) = \int_0^{\infty} 4\pi R^2 \rho(R) \frac{\sin 2\pi HR}{2\pi HR} dR. \quad (7)$$

В таблице 1 приведены значения $F(H)$ в точках $2\pi H = 10^8 \cdot n$ (n от 0 до 17), вычисленные таким способом для атома алюминия.

Таблица 1

$2\pi H \times 10^{-8}$	$F(H)$		$2\pi H \times 10^{-8}$	$F(H)$	
	рассчитано	интерполяц.		рассчитано	интерполяц.
0	13,00	13,00	9	3,65	3,70
1	11,30	11,30	10	3,13	3,20
2	9,70	9,82	11	2,74	2,79
3	8,49	8,55	12	2,44	2,43
4	7,51	7,43	13	2,20	2,11
5	6,58	6,46	14	2,03	1,84
6	5,70	5,62	15	1,88	1,60
7	4,88	4,89	16	1,77	1,38
8	4,19	4,25	17	1,67	1,21

Как легко видеть из таблицы, теоретически рассчитанные значения с достаточным приближением удовлетворяют интерполяционной формуле⁵

$$F(H) = 13 \cdot e^{-\alpha H} \quad (8a)$$

$$\text{при } \alpha = 0,879 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

(по крайней мере для значения $H < 2 \cdot 10^8$). Если теперь, воспользовавшись формулой (8a), попытаться обратно перейти к функции $\rho(R)$, то простое вычисление приведет нас к зависимости:

$$\rho(R) = \frac{2Z}{R} \int H e^{-\alpha H} \sin 2\pi HR dH = \frac{8\pi Z}{\alpha^3 \left(1 + \frac{4\pi^2 R^2}{\alpha^2}\right)^2}. \quad (8)$$

График этой функции представляет собою монотонную кривую, лишённую каких-либо максимумов, кроме тривиального ($R=0$).

Как этот пример, так и всё сказанное выше показывает, что мало целесообразно искать действительное радиальное распределение электронной плотности в атоме (как свободном, так и тем более находящемся в кристалле), исходя из непосредственного промера дифракционного спектра и переходя от него к пространству атома.

Более оправданным является метод проб, заключающийся в теоретическом построении функции $\rho(\mathbf{R})$, вычислении дифракционного спектра $F(\mathbf{H})$ и сравнении последнего с опытом. Этот метод проб можно рекомендовать ещё и потому, что он, как мы увидим дальше, позволяет исследовать функцию $\rho(\mathbf{R})$, так сказать, «по частям». Для этого распределение в атоме можно выразить вначале в довольно общей форме, посредством введения нескольких параметров, причём, конечно, должны быть использованы условия симметрии. При переходе к функции $F(\mathbf{H})$ последняя оказывается зависящей от тех же параметров. Однако для определения последних нет необходимости точно знать ход всей функции $F(\mathbf{H})$, а достаточно воспользоваться всего немногими точками её, сравнив между собою отдельные интерференции.

Указанный способ был применён в работе К. П. Мамедова и автора этой статьи; работа была посвящена исследованию анизотропии атомов алюминия и углерода в кристаллах алюминия и алмаза⁶.

В кристаллической решётке алюминия атом занимает положение высокой симметрии. Угловое распределение электронов в нём должно быть во всяком случае не ниже симметрии позиции. Если для начала представить распределение электронов в атоме Al, находящемся в узле решётки, в виде произведения радиальной функции на угловую:

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho(R) \theta(\vartheta, \varphi), \quad (9)$$

то, разлагая последнюю по шаровым функциям, мы должны отбросить ряд высших членов, не удовлетворяющих условиям симметрии. В результате получаем:

$$\theta = 1 + \kappa_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + \kappa_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (10)$$

($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — направляющие косинусы, κ_1, κ_2 — коэффициенты анизотропии).

Существенные черты, характеризующие анизотропию атомов, определяются уже этими двумя первыми членами. Знак и величина κ_1 определяют различие электронной плотности в направлениях куба, ромбического додекаэдра [110] и октаэдра [111], κ_2 главным образом увеличивает или уменьшает значение плотности в направлении октаэдра [111]. Таким образом, определяются три главных направления.

Если, как в данной работе, положить, что θ зависит только от одного из коэффициентов анизотропии κ_1 , то для нахождения его можно попытаться сравнить между собою отражения от двух раней с одним и тем же значением межплоскостного рассеяния

$d = \frac{1}{|\mathbf{H}|}$ и, следовательно, модуля вектора $|\mathbf{H}|$, но различаю-

щихся по направлению. В качестве таковых для гранцентрированного кубического кристалла были выбраны интерференции:

333 и 511;

значения θ для этих интерференций будут:

$$1 + 0,33x_1 \quad (333),$$

$$1 + 0,07x_1 \quad (511),$$

то-есть значение плотности распределения электронов при положительном x_1 будет больше в направлении [333], чем в направлении [511], а следовательно, интенсивность интерференции 333 меньше чем 511. При отрицательном x_1 отношения будут обратными. Отражения от плоскости октаэдра будут сильнее, чем от плоскостей (511).

Задачей указанной работы и являлось установление анизотропии атомного фактора Al в кристалле путём сравнения интенсивности отражения от внутренних граней кристалла (111 3-й порядок) и (511). Был выбран метод неподвижного кристалла (метод Лауэ). Монокристалл Al, выбранный так, чтобы ось монокристаллической проволоочки оказывалась симметричной по отношению к направлениям [111] и [511], ориентировался одной из осей [111] параллельно пучку рентгеновских лучей, испускаемых трубкой с Mo-анодом. Непрерывный спектр трубки ограничивался со стороны коротких волн приложенным напряжением, а со стороны длинных волн, кроме поглощения в стенке трубки, ещё Al-фильтрами различной толщины, помещавшимися на пути пучка. На снимке одновременно получались три пары интерференций 511 и 333. Последние (333) в общем случае включают также первый и второй порядки отражения, почему соответствующие пятна оказываются более сильными, чем 511. Помещением на пути первичного пучка Al-фильтров последовательно увеличивающейся толщины можно было свести к нулю часть, представляющую первый и второй порядки отражения, после чего соотношение интенсивностей 511 и 333 от увеличения толщины фильтра более уже не изменяется. График, показывающий отношение интенсивностей 511 и 333 в зависимости от толщины фильтра, представлен на рис. 2. Из него видно, что конечная интенсивность отражения, а следовательно, и атомный фактор в направлении [111] больше, чем в направлении [511] (приближающемся к кубу) приблизительно на 10%. Как явствует из предыдущего, это означает, что атом в направлении [111] и [110] более разрежен, чем в направлении куба. Применяя соответствующие расчёты, можно найти: $x_1 = -0,11$. Отрицательный знак x_1 показывает, что электроны атома Al в кристалле стремятся выйти из направления [111] (а также [110]) и перейти в [100], т. е. стремятся заполнить структурно наи-

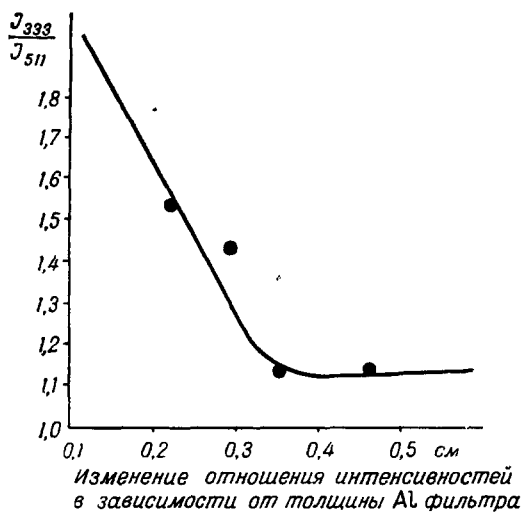


Рис. 2.

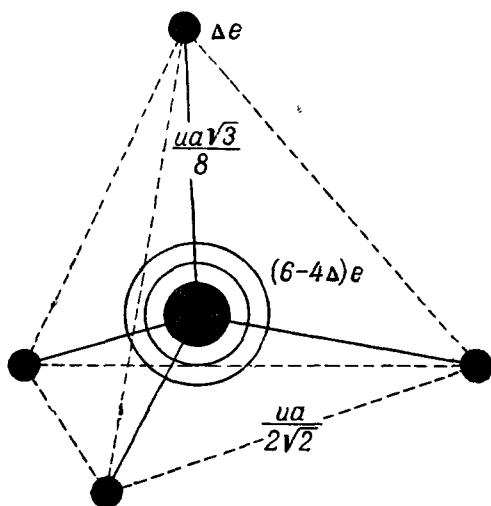


Рис. 3.

более свободные места (октаэдрические поры) гранцентрированной решётки.

Хотя этот результат и можно было предвидеть, учитывая стремление электронов металлического кристалла распределиться возможно равномернее в пространстве решётки, однако рассмотренный пример даёт, пожалуй, наиболее ясное и простое экспериментальное доказательство существования такого распределения.

Второй пример применения метода проб к изучению электронной плотности в кристаллах относится к алмазу.

Положение атома углерода в алмазе говорит о его тетраэдрической симметрии. Моделью такого атома может служить комбинация сферически симметричного распределения с суммарным зарядом

$$Z = 6 \left(1 - \frac{2\Delta}{3}\right) e$$

в центре атома и четырёх зарядов Δe , расположенных по вершинам тетраэдра (см. рис. 3) на расстоянии $\frac{ua\sqrt{3}}{8}$ от центра (a — период решётки алмаза). Эту модель легко обобщить, считая, например, заряды Δe не сосредоточенными в точках, а распределёнными вдоль направлений тетраэдра. Параметрами структуры атома S будут Δ и u . Оба они могут быть найдены сравнением соответствующих интерференций. Общее выражение структурной амплитуды будет:

$$S = 2A \cos \frac{\pi}{4} \sum_1^3 h_j + \\ + 4B \left(\cos \frac{\pi}{4} \sum_1^3 h_j \prod_1^3 \cos \frac{\pi u}{4} h_j - \sin \frac{\pi}{4} \sum_1^3 h_j \prod_1^3 \sin \frac{\pi u}{4} h_j \right). \quad (11)$$

Здесь

$$A = Z'f_0, \quad B = 2\Delta f_\Delta,$$

f_0 — нормированный атомный фактор центрального заряда, а f_Δ — то же дополнительного заряда Δ в вершине тетраэдра. Приняв $\Delta = 0$, мы придём к структурному фактору решётки алмаза для сферически симметричных атомов. Условия погасания в данном случае легко находятся. При

$$\sum_1^3 h_j = 4n + 2$$

структурный фактор исчезает. Если $\Delta \neq 0$, то возникают запрещённые интерференции:

$$S_{4n+2} = \pm B \prod_{j=1}^3 \sin \frac{\pi u}{4} h_j. \quad (12)$$

Параметры u и Δ таким образом определяются по наблюдению за интенсивностью «запрещённых» интерференций.

Экспериментальное исследование алмаза велось, как и ранее, методами рентгенографирования неподвижного кристалла, ориентированного наиболее благоприятным образом для выявления соответствующих пятен. Главная трудность заключалась в надлежащем ограничении непрерывного спектра, позволяющем выделить спектральный интервал, нужный для отражения данного порядка. Для этого в отдельных случаях применялись селективные фильтры (Ni, Sr), а напряжение на трубке контролировалось по отсутствию соответствующих отражений.

Было установлено наличие интерференций:

222 и 622

и полное отсутствие:

420 и 442.

Из этого факта (отсутствие комбинаций, в которых хотя бы одно из h_1, h_2, h_3 равно $4n$) следует, как это легко видеть из (12), что

$$u = 1.$$

Иначе говоря, дополнительные заряды соседних атомов сливаются на середине расстояния между ними. Промежуточный заряд представляет электронный максимум, связывающий два соседних атома. Существенно, что вышеуказанный закон погасания совместим лишь с представлением о сферически симметричном заряде на середине расстояния между атомами. Сравнение интенсивностей 222 и 622 позволяет просто найти плотность промежуточного заряда. Действительно, чем плотнее заряд, тем меньше должна быть разница атомных факторов 222 и 622; чем он более размазан, тем быстрее должна ослабевать интенсивность с увеличением H . Даже качественное сравнение яркости пятен 222 и 622 показывает, что соответствующие им атомные факторы отличаются сравнительно мало. Оценка даёт:

$$f_{222} : f_{622} \approx 2.$$

Это означает, что «размеры» электронного максимума, принимая условно равномерную плотность заряда, будут порядка

$$2r = 0,5 \text{ кХ.}$$

Величину заряда 2Δ можно определить (конечно, приближённо), сравнивая интенсивность «запрещённой» 222 с нормальной 333. Вычисление даёт около 0,12 заряда электрона. Конечно, приведённые расчёты не могут претендовать больше, чем на значение ориентировочных цифр. Однако качественная картина, которую они рисуют, едва ли может оспариваться, так как она основывается на простых и легко наблюдаемых фактах. Вместе с тем она не может не показаться несколько неожиданной.

Попытки квантовомеханического расчёта строения алмаза, сделанные Эвальдом и Хейлем в 1936 году⁷, также приводили к существованию промежуточного заряда между атомами углерода, однако плотность этого заряда оказывалась значительно меньшей, чем найдено нами из опытных данных. Достаточно сказать, что отношение атомных факторов 622 и 222, вычисленное по Эвальду, должно было быть порядка 10^{-5} , тогда как опыт даёт 0,5.

Появление запрещённых интерференций наблюдалось и ранее. В работе Брилля, Гримма и др., выполненной в 1940 году², имеется попытка построения проекции электронной плотности в алмазе методом Фурье-синтеза, однако цитированные авторы не нашли никакого промежуточного электронного максимума. Это, впрочем, и не удивительно, так как применённый метод (как указывалось в этой статье выше) настолько груб, что слабые «запрещённые» интерференции при построении рядов Фурье ими попросту отбрасывались. А именно они-то и должны в основном дать изображение промежуточных зарядов.

Последний пример хорошо показывает значительно большие возможности метода проб в применении к изучению электронного распределения в кристаллах. Требуя лишь удачного выбора модели и характеризующих её параметров, он в дальнейшем сводит задачу к сравнению специально выбранных точек интерференционного поля, что, вообще говоря, может быть сделано вполне надёжно и с большой точностью. Надо надеяться, что развитие этого метода приведёт к более полному знанию электронного строения кристаллов, что важно для исследования химической связи в кристаллах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Агеев и Л. М. Гусева, Изв. АН СССР Отд. Хим. наук, вып. 4, 289 (1945); вып. 1, 17 (1948), вып. 3, 273 (1948).
2. Р. Бриль, Х. Гримм, К. Герман, К. Петерс, Успехи химии, 9, вып. 4, 413 (1940).
3. В. К. Крицкая и Б. М. Ровинский, ЖЭТФ, 18, 785 (1948).

4. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950, стр. 220 и сл.
 5. С. Т. Конобеевский, ДАН, **49**, 33 (1948).
 6. С. Т. Конобеевский, Изв. АН СССР — сектор физ.-хим. анализа, **19**, 19 (1949).
 7. P. P. Ewald u. H. Höl, Ann. d. Physik, **25**, 281 (1936).
-