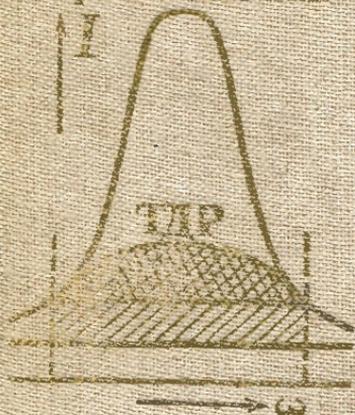


Брэгговский пик



Л.А. Асланов  
Е.Н. Треушников

**ОСНОВЫ  
ТЕОРИИ  
ДИФРАКЦИИ  
РЕНТГЕНОВСКИХ  
ЛУЧЕЙ**

*Издательство  
Московского  
университета*

Асланов Л. А., Треушников Е. Н. Основы теории дифракции рентгеновских лучей (Рассмотрение в объеме, необходимом для изучения электронного строения монокристаллов): Учеб. пособие. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.—216 с.

Первое в советской и зарубежной учебной и монографической литературе систематическое изложение теории дифракции в объеме, необходимом для исследования электронного строения монокристаллов. В пособии изложены основы кинематической теории дифракции рентгеновских лучей в применении к исследованию электронной плотности в монокристаллах, рассмотрено влияние на интенсивность дифрагированного кристаллом луча ангармонических тепловых колебаний, теплового диффузного рассеяния, анизотропии электронной плотности атомов, изотропной и анизотропной экстинкции, поглощения рентгеновских лучей в исследуемом кристалле.

### Рецензенты:

кафедра кристаллографии  
Горьковского государственного университета  
(зав. кафедрой проф. Э. А. Кузьмин),  
докт. физ.-мат. наук С. В. Борисов



Леонид Александрович Асланов, Евгений Николаевич Треушников

### ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

(Рассмотрение в объеме, необходимом для изучения электронного строения монокристаллов)

Зав. редакцией Н. М. Глазкова. Редактор Л. И. Чиркова. Переплет художника А. А. Куценко. Художественный редактор Е. М. Дёмина. Технический редактор Г. Д. Колоскова. Корректоры В. П. Кададинская, С. Ф. Будаева

Тематический план 1985 г. № 119  
ИБ № 2123

Сдано в набор 18.09.84 Подписано к печати 12.04.85 Л-68197 Формат 60×90/16  
Бумага тип. № 3 Гарнитура литературная. Высокая печать  
Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 11,42. Тираж 1450 экз. Заказ 490. Цена 55 коп.  
Изд. № 3223.

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета. 103009,  
Москва, ул. Герцена, 5/7.  
Типография ордена «Знак Почета» издательства МГУ. 119899, Москва,  
Ленинские горы.

А 180500000—086  
077(02)—85 119—85

## ПРЕДИСЛОВИЕ

К учебным пособиям по специальным курсам, как правило, предъявляются два взаимосвязанных требования: с одной стороны, изложение материала в каждом из них должно начинаться с основ отрасли науки, которой посвящено пособие, с другой стороны, при ограниченном объеме в нем должны быть отражены новейшие достижения.

Настоящее пособие не рассматривается авторами как изолированное, оно дополняет многие другие книги по рентгеноструктурному анализу [1—5]. В пособии большое внимание уделено эффектам дифракции рентгеновских лучей, которые следует учитывать при изучении электронного распределения в кристаллах. Электронные распределения широко исследуются в мире в последние 15 лет. Многими научными коллективами показана перспективность этого нового направления для решения проблем физики и химии твердого тела, поэтому назрела необходимость создания учебного пособия, включающего в себя основы дифракции рентгеновских лучей, в применении к этому новому методу, возникшему на основе традиционного рентгеноструктурного анализа.

Рассмотрение теории дифракции в применении к электронным распределениям в кристаллах требует порой достаточно сложного математического аппарата. Это вызвало у авторов пособия определенные трудности при изложении материала, поскольку объем математической подготовки студентов-химиков, в наибольшей степени заинтересованных в информации об электронных распределениях, не всегда достаточен для изучения отдельных вопросов теории дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах в применении к электронным распределениям. В помощь читателю материал, способный вызвать затруднения, сопровождается ссылками на учебные пособия и справочники, которые надо параллельно проработать. Таких мест немного, и они не являются непреодолимым препятствием для студента-старшекурсника любой специальности.

Каждая тема начинается с краткой аннотации, цель которой состоит в том, чтобы помочь читателю сориентироваться в материале, который ему предстоит прочитать. По мнению авторов, это должно облегчить работу с пособием.

В первых трех темах кратко изложены принципы дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах в рамках кинематической теории рассеяния. Их цель — дать возможность студентам с

минимальными затратами времени овладеть основами дифракционной теории. В последующих темах содержится материал, необходимый для понимания методов изучения электронных распределений в кристаллах. В них и отчасти в теме 3 изложены сведения, впервые нашедшие отражение в советской учебной и монографической литературе.

Первая, вторая и шестая темы написаны Л. А. Аслановым, третья и седьмая — Е. Н. Треушниковым. Четвертая тема написана Е. Н. Треушниковым совместно с А. Г. Любимовым, а пятая тема совместно с В. В. Чернышевым. Авторы благодарят Г. В. Фетисова за ценные замечания по рукописи, а также В. Б. Рыбакова за помощь при подготовке рисунков.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Список основных обозначений составлен в порядке латинского и греческого алфавитов. При этом сначала следуют обозначения, соответствующие прописным и строчным буквам латинского алфавита, а потом греческого.

В тексте книги встречаются случаи, когда в разных темах одной и той же буквой обозначены разные величины. Это сделано для того, чтобы обозначения оставались такими, как в учебной, монографической, а в ряде случаев и оригинальной литературе (см. также примечание на с. 14). Это обстоятельство по возможности отображено и в списке основных обозначений, при этом, если то или иное обозначение наиболее часто встречается в какой-либо теме, то указывается номер этой темы. Это в определенной степени должно облегчить читателю работу с книгой.

$A(\mu, \theta)$	— фактор пропускания (темы 6 и 7)
$A^*(\mu, \theta)$	— фактор поглощения ( $=1/A(\mu, \theta)$ ) (темы 6 и 7)
$ A(j) $	— амплитуда моды ( $j$ ) в случае изолированной молекулы (тема 4)
$ A(jq) $	— амплитуда моды ( $jq$ ) в случае кристалла (тема 4)
$A(\theta), B(\theta)$	— коэффициенты, входящие в выражение для экстинкционного фактора $y$ в формализме Беккера — Коппенса (тема 7)
$B(\kappa)$	— матрица третьего порядка, характеризующая среднеквадратичное смещение атома $\kappa$ (тема 4)
$B^{\text{мол}}(\kappa)$	— матрица шестого порядка, характеризующая среднеквадратичное трансляционно-либрационное смещение жесткой молекулы $\kappa$ (тема 4)
$B$	— изотропный $B$ -фактор ( $=8\pi^2\langle u^2 \rangle$ )
$E$	— электрический вектор падающего рентгеновского излучения
$E_j$	— средняя энергия моды ( $j$ ) для изолированной молекулы (тема 4)
$E_j(q)$	— средняя энергия моды ( $jq$ ) для кристалла (тема 4)
$E_{\text{изм}}(H)$	— измеренная (экспериментальная) интегральная интенсивность

$E_{\kappa}(\mathbf{H}), E(\mathbf{H})$	— интегральная интенсивность, вычисленная в рамках кинематической теории (тема 7) (в теме 2 обозначается просто $E(\mathbf{H})$ )
$F(\mathbf{H}), F(hkl), F(\mathbf{S}),$ $F(\mathbf{Q})$ $\mathbf{H}$	— структурная амплитуда — вектор обратной решетки ( $=h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ )
$I(\mathbf{S}), I(\mathbf{Q}), I(\mathbf{H})$	— интенсивность дифрагированного излучения
$I_1(\mathbf{Q})$	— интенсивность однофононного рассеяния (тема 4)
$I_2(\mathbf{Q})$	— интенсивность двухфононного рассеяния (тема 4)
$\mathcal{F}_0, I_0$	— интенсивность падающего на кристалл рентгеновского излучения (тема 7) (или $I_0$ в теме 2)
$\mathcal{I}_0$	— интенсивность распространяющегося в кристалле первичного луча (тема 7)
$\mathcal{I}$	— интенсивность распространяющегося в кристалле дифрагированного луча (тема 7)
$K$	— поляризационный множитель; $K=1$ — для перпендикулярной компоненты поляризации; $K=\cos 2\theta$ — для параллельной (тема 7)
$\mathbf{L}(\kappa)$	— либрационная матрица третьего порядка для $\kappa$ -й молекулы в модели жесткого тела (тема 4)
$L$	— фактор Лоренца (тема 2)
$N$	— количество элементарных ячеек в кристалле (кроме того, в темах 2 и 3 означает количество атомов в элементарной ячейке)
$N_1, N_2, N_3$	— количество элементарных ячеек в кристалле вдоль направлений $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$
$P$	— поляризационный фактор (тема 1)
$P_{\kappa}(\varepsilon_1)$	— интенсивность дифрагированного излучения в рамках кинематической теории в направлении, определяемом углом $\varepsilon_1$ (тема 7)
$P(\varepsilon_1)$	— интенсивность дифрагированного излучения, фиксируемая счетчиком в направлении, определяемом углом $\varepsilon_1$ (тема 7)
$Q$	— величина, равная $\left(\frac{e^2 K^2}{mc^2 V}\right)^2  F ^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}$ (тема 7), кроме того, в теме 4 $Q=$

	$=  \mathbf{Q}  = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$	— модуль вектора
	рассеяния $\mathbf{Q}$	
$Q_0$		— то же, что и $Q$ в теме 7, при $K=1$
$R$		— радиус сферического идеально мозаичного кристалла (тема 7)
$R_{nl}(r)$		— радиальная часть атомной орбитали, характеризующаяся квантовыми числами $n$ и $l$ (тема 5)
$\hat{R}$		— оператор симметрии точечной группы (тема 3)
$(\hat{R} \hat{t})$		— оператор симметрии пространственной группы (тема 3)
$S$		— вектор рассеяния $\left( = \frac{s-s_0}{\lambda} \right)$
$S(\kappa)$		— трансляционно-либрационная матрица третьего порядка для $\kappa$ -й молекулы в модели жесткого тела (тема 4)
$T$		— усредненная длина пути в идеально мозаичном кристалле (тема 7)
$T_\kappa$		— температурный фактор $\kappa$ -го атома
$T(\kappa)$		— трансляционная матрица третьего порядка для $\kappa$ -й молекулы в модели жесткого тела (тема 4)
$V^*$		— объем обратной ячейки кристалла (тема 2)
$V$		— объем элементарной ячейки кристалла
$V_{кр}$		— объем кристалла
$W(\eta, D)$		— анизотропное угловое распределение блоков мозаики (тема 7)
$W(\eta)$		— изотропное угловое распределение блоков мозаики (тема 7)
$W_\kappa(Q)$		— показатель экспоненты в выражении для температурного фактора $T_\kappa = \exp[-W_\kappa(Q)]$ (тема 4)
$X$		— экстинкционный параметр $\left( = \frac{2}{3} Q\alpha_{G,LT} \right)$
		для идеально мозаичного кристалла при вторичной экстинкции (тема 7)
$X_\mu$		— экстинкционный параметр $(= X\bar{T}_\mu/\bar{T})$ для идеально мозаичного кристалла в случае вторичной экстинкции в присутствии поглощения (тема 7)
$X_{\mu\nu}(S, R)$		— обобщенный рентгеновский фактор рассеяния $(= \int \chi_\mu^* \chi_\nu \exp(i 2\pi S r) dr)$ (тема 5)

$Y_{ij}, Z_{ij}$	— уточняемые параметры анизотропного углового распределения блоков мозаики (тема 7)
$a, b, c$	— параметры элементарной ячейки кристалла
$a^*, b^*, c^*$	— параметры обратной решетки кристалла
$a_0$	— параметр элементарной ячейки кубического кристалла (тема 4)
$a, b, c$	— трансляционные векторы элементарной ячейки кристалла
$a^*, b^*, c^*$	— трансляционные векторы обратной решетки кристалла
$d_{hkl}$	— межплоскостное расстояние серии плоскостей $hkl$ (тема 2)
$e(\kappa, j)$	— поляризационный вектор атома $\kappa$ , колеблющегося в моде ( $j$ ) для изолированной молекулы (тема 4)
$e(\kappa, jq)$	— поляризационный вектор атома $\kappa$ , колеблющегося в моде ( $jq$ ) для кристалла (тема 4)
$f_{\kappa}(\mathbf{Q}), f_{\kappa}(\mathbf{S}), f_{\kappa}(\mathbf{H})$	— функция атомного рассеяния $\kappa$ -го атома
$g$	— уточняемый параметр мозаичного распределения (тема 7)
$g(\omega)$	— функция частотного распределения (тема 4)
$hkl$	— индексы узла обратной решетки
$p_{\kappa}(\mathbf{u})$	— функция плотности вероятности $\kappa$ -го атома (тема 4)
$q$	— волновой вектор в первой зоне Бриллюэна (тема 4)
$\mathbf{r}_{\kappa}$	— вектор, определяющий положение $\kappa$ -го атома в элементарной ячейке (в теме 4 используется обозначение $\mathbf{r}(\kappa)$ )
$r$	— радиус сферического идеального кристалла или в случае идеально мозаичного кристалла — радиус его сферических блоков (тема 7)
$\mathbf{s}_0$ и $\mathbf{s}$	— единичные векторы в направлении падающего и дифрагированного лучей соответственно. В теме 7 они обозначены через $\mathbf{u}_0$ и $\mathbf{u}$
$\bar{l}$	— средняя длина пути в идеальном кристалле ( $= \frac{3}{2}r$ для сферы) (тема 7)
$\mathbf{u}(\kappa l, t)$	— смещение $\kappa$ -го атома, находящегося

	в $l$ -й элементарной ячейке в момент времени $t$ из равновесного положения под действием тепловых колебаний (тема 4)
$x$	— экстинкционный параметр в случае первичной экстинкции $\left( = \frac{2}{3} Q\bar{\alpha}t \right)$ (тема 7)
$y$	— экстинкционный фактор $\left( = \frac{E_{\text{взм}}}{E_{\text{к}}} \right)$ (тема 7)
$y_p, y_s$	— экстинкционный фактор в случае первичной и вторичной экстинкций соответственно (тема 7)
$y_{\parallel}, y_{\perp}$	— экстинкционный фактор для параллельной и перпендикулярной компонент рентгеновского излучения (тема 7)
$y_{\mu}$	— экстинкционный фактор в присутствии поглощения рентгеновских лучей в кристалле (тема 7)
$\alpha(hkl)$	— фаза отражения $hkl$ (тема 3)
$\alpha, \beta, \gamma$	— углы между осями элементарной ячейки кристалла
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	— углы между осями обратной ячейки кристалла
$\alpha$	— параметр в экстинкционном факторе $y_{\perp} \left( \alpha = \frac{l \sin 2\theta}{\lambda} \right)$ (тема 7), кроме того, в теме 4 означает поправку на ТДР
$\alpha_G, L$	— величина, аналогичная $\alpha$ , но для идеально мозаичного кристалла в случае распределения блоков мозаики по закону Гаусса ( $G$ ) и Лоренца ( $L$ ) (тема 7)
$\theta$	— угол Вульфа—Брэгга
$\theta_m$	— угол Вульфа—Брэгга для монохроматора (темы 1 и 7)
$\lambda$	— длина волны
$\mu$	— линейный коэффициент поглощения (темы 6 и 7)
$\rho(\Gamma)$	— функция электронной плотности в элементарной ячейке кристалла
$\rho_{\kappa}(\Gamma - \Gamma_{\kappa})$	— функция электронной плотности $\kappa$ -го атома, центрированного в положении $\Gamma_{\kappa}$ (темы 3 и 5)
$\rho$	— плотность кристалла (тема 4), а также фактор анизотропии внешней формы кристалла (тема 7)

- $\sigma(\varepsilon_1)$  — сечение дифракционного рассеяния для идеального кристалла (тема 7)  
 $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$  — усредненное сечение дифракционного рассеяния для идеально мозаичного кристалла (тема 7)  
 $\chi_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\kappa)$  — атомная орбиталь с индексом  $\mu$ , центрированная в положении  $\mathbf{r}_\kappa$  (тема 5)  
 $\omega$  — круговая частота рентгеновского излучения (тема 1), кроме того, в темах 1 и 4 — это угол поворота кристалла при сканировании обратного пространства  
 $\omega_j(\mathbf{q})$  — круговая частота моды ( $j\mathbf{q}$ ) (тема 4)

# Тема 1

## Рассеяние рентгеновских лучей свободным электроном и атомом

### Краткое содержание темы

Описание дифракции рентгеновских лучей в кристалле естественно начать с выявления закономерностей рассеяния свободным электроном. Под действием поля  $E$  падающих рентгеновских волн электрон начинает колебаться, становясь источником вторичной рассеянной волны, характеризующейся напряженностью  $E_{эл}$  и той же частотой  $\omega$ , что и падающее излучение. При этом оказывается, что интенсивность излучения  $I_{эл}$  является функцией угла рассеяния  $\theta$ . При переходе к отдельному атому рассеяние рентгеновских лучей описывается как рассеяние элементарными объемами  $dv$  (с учетом фазы), что приводит к понятию функции атомного рассеяния  $f(S)$ , которая в общем случае является комплексной величиной. Такой же вывод вытекает из рассмотрения случая, когда длина волны падающего излучения  $\lambda$  совпадает с длиной волны края полосы поглощения атома  $\lambda_k$  ( $\lambda = \lambda_k$ ). Возникающая при этом дисперсионная поправка  $\Delta f''$  прямо пропорциональна коэффициенту поглощения  $\mu$  рентгеновских лучей.

### § 1. Рассеяние рентгеновских лучей свободным электроном. Поляризационный фактор

При прохождении рентгеновских лучей через вещество наблюдаются два основных процесса: их поглощение веществом и рассеяние электронными оболочками атомов.

Поскольку для рентгеновских лучей электроны являются рассеивающими центрами, то рассмотрение процесса рассеяния целесообразно начать с описания рассеяния отдельным электроном. Рассеяние рентгеновских лучей свободным или слабо связанным электроном удовлетворительно описывается законами классической электродинамики.

Под действием сил электрического поля монохроматических рентгеновских лучей, падающих вдоль оси  $Y$  (рис. 1), электрон, находящийся в точке  $O$ , начинает совершать вынужденные колебания, ускорение которого пропорционально напряженности  $E$  электрического поля падающих электромагнитных волн. Движение электрона в этом случае описывается уравнением Ньютона

$$m\ddot{x} = eE, \quad (1.1.1)$$

где  $m$  и  $e$  — масса и заряд электрона;  $\ddot{x} = d^2x/dt^2$  — его ускорение,  $x$  — вектор смещения электрона вдоль  $E$ .

Если допустить, что падающее излучение представляет собой плоскую поляризованную волну, напряженность электрического поля которой выражается как

$$E = E_0 \exp(i\omega t), \quad (1.1.2)$$

где  $E_0$  — векторная амплитуда напряженности,  $\omega$  — циклическая частота колебаний поля, то решение уравнения (1.1.1) приводит к следующему выражению для величины смещения электрона  $x = |x|$ :

$$x = -\frac{e}{m\omega^2} E. \quad (1.1.3)$$

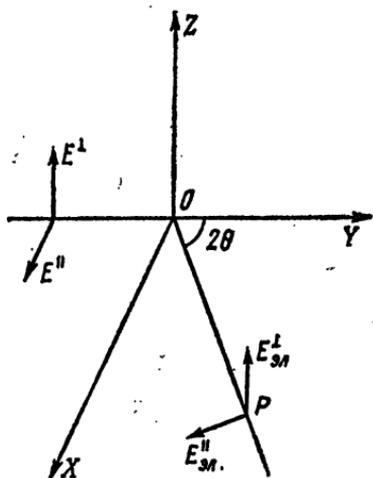


Рис. 1. К выводу формулы рассеяния рентгеновского луча свободным электроном

Таким образом, электрон совершает под действием монохроматического рентгеновского излучения гармонические колебания с такой же частотой, как у падающего на него излучения, являясь при этом заряженной частицей, он сам генерирует сферические электромагнитные волны, частота которых равна частоте колебаний электрона и падающего излучения.

Рассмотрим рассеяние в произвольном направлении  $OP$  (см. рис. 1). Величина напряженности электрического поля рассеянного излучения  $E_{эл}$  в некоторой точке пространства  $P$ , отстоящей от центра рассеяния на расстояние  $OP = R$  и лежащей в координатной плоскости  $XOY$ , определяется уравнением электродинамики:

$$E_{эл} = \frac{e}{c^2} \frac{\ddot{x}}{R} \sin \varphi, \quad (1.1.4)$$

где  $c$  — скорость распространения электромагнитной волны, а  $\varphi$  — угол между направлением распространения рассеянной электроном волны и вектором ускорения  $\ddot{x}$ , который лежит в плоскости поляризации первичного излучения и перпендикулярен направлению распространения этого излучения.

Объединив уравнения (1.1.1) и (1.1.4), можно найти зависимость между величинами  $E_{эл}$  и  $|E| = E$

$$E_{эл} = \frac{e^2}{mc^2} \frac{E}{R} \sin \varphi. \quad (1.1.5)$$

Рассмотрим два предельных случая. Сначала будем считать, что плоскость поляризации падающего рентгеновского излучения со-

впадает с координатной плоскостью  $YOZ$  (см. рис. 1). Тогда  $\varphi = \pi/2$  и

$$E_{\text{эл}}^{\perp} = \frac{e^2}{mc^2} \frac{E}{R}. \quad (1.1.6)$$

Если же плоскость поляризации падающего рентгеновского излучения совпадает с координатной плоскостью  $XOY$ , то  $\varphi = \pi/2 - 2\theta$  и

$$E_{\text{эл}}^{\parallel} = \frac{e^2}{mc^2} \frac{E}{R} \cos 2\theta. \quad (1.1.7)$$

Как известно из электродинамики, среднее во времени значение интенсивности электромагнитного излучения определяется по формуле

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E^2. \quad (1.1.8)$$

Если  $I_0$  обозначает интенсивность первичного луча, то из выражений (1.1.6) — (1.1.8) следует, что

$$I_{\text{эл}}^{\perp} = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{I_0}{R^2}, \quad (1.1.9)$$

$$I_{\text{эл}}^{\parallel} = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{I_0}{R^2} \cos^2 2\theta.$$

Неполяризованное падающее излучение может быть разложено на две поляризованные компоненты  $I_0^{\perp}$  и  $I_0^{\parallel}$  равной интенсивности, т. е. вклад каждой компоненты равен  $1/2$ , вследствие чего в формулы (1.1.9) нужно ввести множители  $1/2$ . Но справедливо и обратное: две компоненты со взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации можно объединить простым суммированием. Такое объединение компонент (1.1.9) излучения, рассеянного электроном, приводит к выражению (с учетом множителей  $1/2$ ):

$$I_{\text{эл}} = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}. \quad (1.1.10)$$

Строго говоря, формула (1.1.10) справедлива только для свободного электрона. Практика показывает, что электроны в атомах рассеивают рентгеновские лучи так, как будто эти электроны являются свободными, но при том условии, что частота падающего излучения далека от частоты края полосы поглощения атома<sup>1</sup>.

В уравнении (1.1.10) множитель

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1.1.11)$$

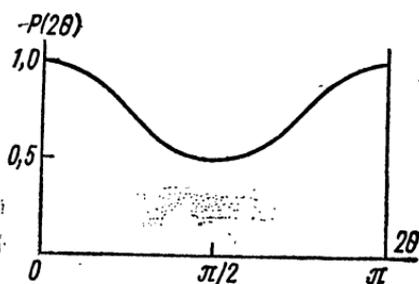
<sup>1</sup> Случай, когда частота падающего рентгеновского излучения близка к частоте края полосы поглощения атома, будет рассмотрен в § 3.

определяет угловую зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей электроном. Он получил название поляризационного фактора и учитывается при расшифровке структур. Так как  $\cos^2 2\theta$  принимает максимальное значение, равное 1 при  $2\theta=0$  или  $\pi$ , и минимальное, равное 0 при  $2\theta=\pi/2$ , то кривая  $P$  как функция от угла рассеяния  $2\theta$  имеет вид, приведенный на рис. 2.

Рассеянное под углом  $2\theta=\pi/2$  излучение является полностью поляризованным ( $E_{\text{эл}}^{\parallel}=0$  и величина  $I_{\text{эл}}$  полностью определяется компонентой  $E_{\text{эл}}^{\perp}$ ), а под углами  $2\theta=0$  или  $\pi$  — неполяризованным. Для всех других углов рентгеновские лучи, рассеиваемые электроном, будут частично поляризованными.

В практике рентгеноструктурного анализа широкое распространение нашли монохроматоры. Монохроматоры чаще всего используются в дифрактометрах [7]. Наиболее удобными дифрактометрами оказались четырехкружные приборы с экваториальной регистрацией отражений. В случае их использования формула учета поляризационного фактора для исследуемого кристалла будет более сложной, так как излучение, падающее на кристалл, частично поляризуется кристаллом-монокроматором. Опуская вывод, приведем окончательную формулу [6, с. 177]:

Рис. 2. Зависимость величины поляризационного фактора от угла рассеяния



тора для исследуемого кристалла будет более сложной, так как излучение, падающее на кристалл, частично поляризуется кристаллом-монокроматором. Опуская вывод, приведем окончательную формулу [6, с. 177]:

$$P = \frac{1}{1 + \cos^2 2\theta_m} \left[ (\cos^2 2\theta_m \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) \cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_m \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \right], \quad (1.1.12)$$

где  $\varphi$  — угол между плоскостями отражения монохроматора и образца, а  $2\theta_m$  — угол отражения от выбранной плоскости кристалла-монокроматора. У четырехкружных дифрактометров величина угла  $\varphi$  зависит от расположения плоскости отражения монохроматора относительно оси сканирования  $\omega$ <sup>1</sup>. Если плоскость, образуемая монохроматизированным пучком и осью  $\omega$ , перпендикулярна плоскости отражения монохроматора, то для экваториального дифрактометра ( $\sin \varphi = 1$ ,  $\cos \varphi = 0$ )

$$P = \frac{\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_m}{1 + \cos^2 2\theta_m}. \quad (1.1.13)$$

<sup>1</sup> Здесь и далее в тексте будут встречаться случаи, когда одной и той же буквой обозначены разные величины. Это сделано с целью сохранения принятых обозначений в соответствующей учебной и научной литературе. Такой подход, на наш взгляд, позволит облегчить чтение оригинального материала.

Если же ось  $\omega$  параллельна плоскости отражения монохроматора, то ( $\cos \varphi = 1$ ,  $\sin \varphi = 0$ )

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \quad (1.1.14)$$

При других условиях съемки — эквинаклонный дифрактометр, методы перпендикулярного пучка или плоского конуса — тригонометрические функции угла  $\varphi$  вычисляются по формулам, приведенным в специальных руководствах по дифрактометрии [6].

## § 2. Рассеяние рентгеновских лучей атомом. Функция атомного рассеяния (атомная амплитуда)

Будем рассматривать атом как электронное облако. Как известно из курса квантовой механики, вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства при соответствующей нормировке волновой функции  $\psi_j(xyz)$   $j$ -го электрона определяется квадратом модуля этой функции  $|\psi_j(xyz)|^2$ . Суммарная функция распределения в атоме с заполненными электронными оболочками

$$\sum_{j=1}^{Z/2} 2|\psi_j(xyz)|^2 = \rho(xyz) \quad (1.2.1)$$

определяет среднее (во времени) количество электронов, приходящихся на единицу объема в разных точках, и называется электронной плотностью ( $Z$  — число электронов в атоме). Пользуясь этим понятием, можно обозначить количество электронов в элементарном объеме  $dv$  через  $\rho(\mathbf{r})dv$ , при этом вместо координатных обозначений перейдем к векторным и под  $\rho(\mathbf{r})$  будем подразумевать электронную плотность в элементарном объеме  $dv$ , находящемся в точке  $\mathbf{r}$  от центра атома (точка  $A$  на рис. 3). Найдем комплексную амплитуду волны, рассеиваемой этим объемом.

Прежде всего определим начальную фазу волны. Для характеристики направлений первичного и рассеянного лучей введем единичные векторы  $s_0$  и  $s$ . Из рис. 3 видно, что расстояние от источника  $M$  до точки  $A$  больше расстояния  $MO$  (точка  $O$  — центр атома) на величину  $BA$ , равную скалярному произведению  $rs_0$ , а расстояние от точки  $A$  до точки наблюдения  $N$  меньше рас-

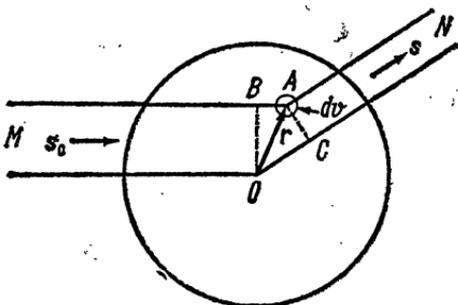


Рис. 3. Определение разности хода волн при рассеянии рентгеновских лучей электронной оболочкой атома

стояния  $ON$  на величину  $OC$ , равную скалярному произведению  $rs$ . В общем, путь луча от источника в точку наблюдения через точку  $A$  меньше пути, проходящего через центр атома  $O$ , на величину

$$d = rs - rs_0 = (s - s_0) r. \quad (1.2.2)$$

Разность фаз лучей, проходящего через центр атома и через точку  $A$ , получается путем умножения разности хода  $d$  на  $2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны падающего излучения. Если начальную фазу волны, рассеиваемой электронами в центре атома в точке  $O$  на рис. 3, принять равной нулю, то начальная фаза волны, рассеиваемой выделенным в точке  $A$  объемом  $dv$ , будет равна

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda} (s - s_0) r = 2\pi Sr, \quad (1.2.3)$$

где

$$\frac{s - s_0}{\lambda} = S. \quad (1.2.4)$$

Величина комплексной амплитуды волны, рассеиваемой объемом  $dv$ , равна

$$dE_a = E_{эл} \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi Sr) dv. \quad (1.2.5)$$

Атом можно рассматривать как систему бесконечно малых объемов, на которых происходит рассеяние, причем эффект рассеяния атомом в целом является результатом сложения волн, рассеиваемых его отдельными элементарными объемами. Физический процесс сложения волн математически описывается интегрированием по всему объему атома комплексных амплитуд волн, рассеиваемых отдельными элементарными объемами. Итак, величина комплексной амплитуды рассеяния атомом  $E_a$  равна

$$E_a = E_{эл} \int_{v_{ат}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi Sr) dv, \quad (1.2.6)$$

где  $v_{ат}$  — объем, занимаемый атомом.

Интеграл

$$\int_{v_{ат}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi Sr) dv = \frac{E_a}{E_{эл}} = f(S) \quad (1.2.7)$$

называется функцией атомного рассеяния или атомной амплитудой. Как видно из уравнения (1.2.7), эта величина показывает, во сколько раз амплитуда рассеяния атомом в данном направлении и при данной длине волны больше, чем амплитуда рассеяния электроном в том же направлении. По существу, мы вводим представление о новых, так называемых электронных единицах, т. е. принимаем амплитуду (или соответственно интенсивность) рассеяния электроном под тем же углом за единицу измерения. Эти единицы измерения очень удобны, так как позволяют избе-

виться от громоздких коэффициентов при описании закономерностей рассеяния рентгеновских лучей.

Основные результаты интегрирования выражения (1.2.6) можно предсказать, если считать функцию  $\rho(r)$  сферически-симметричной. Это априорное допущение, в частности, означает, что каждому элементарному объему  $dv$ , местоположение которого определяется радиусом-вектором  $r$ , всегда можно найти объем  $dv'$  с радиусом-вектором  $-r$ . Отсюда начальные фазы лучей, рассеиваемых объемами  $dv$  и  $dv'$ , всегда соотносятся как  $\kappa = -\kappa'$ . Так как электронная плотность в объемах  $dv$  и  $dv'$  одинакова, модули комплексных амплитуд, рассеиваемых объемами  $dv$  и  $dv'$  волн, равны. Комплексные амплитуды лучей от двух этих объемов отличаются только знаками синусных частей (если перейти от экспоненциальной записи комплексных чисел к тригонометрической), и при суммировании таких пар

$$\rho(r) \exp(i2\pi rS) dv + \rho(r) \exp(-i2\pi rS) dv = 2\rho(r) \cos 2\pi rS dv \quad (1.2.8)$$

остаются косинусные части амплитуд, т. е. атомная амплитуда является вещественной величиной. Так как количество центросимметричных пар элементарных объемов в два раза меньше количества элементарных объемов, то при переходе к интегрированию по всему объему атома результат необходимо умножить на  $1/2$ . В результате получим

$$f(S) = \int_{V_{ат}} \rho(r) \cos 2\pi rS dv. \quad (1.2.9)$$

Следует отметить, что сказанное относится не только к атому — при наличии в рассеивающей системе центра симметрии амплитуда рассеянного луча является вещественной величиной, если центр выбран за начало координат. Это применимо как к группе атомов, так и к кристаллу — начальная фаза результирующего луча всегда равна нулю или  $\pi$ , т. е. равна или противоположна фазе луча, рассеянного центром симметрии, независимо от конкретного расположения рассеивающих объемов.

Получим другое, более часто используемое, чем (1.2.9), выражение для  $f(S)$  в случае сферически-симметричного атома. Для этой цели в (1.2.7) удобно перейти к сферической системе координат, начало которой выберем в центре атома. Положение каждой точки  $r$  в выбранной системе координат будет характеризоваться тремя величинами: радиусом  $r$ , полярным углом  $\theta'$  и азимутальным углом  $\phi$  (рис. 4)<sup>1</sup>. Ввиду того что в сферически-симметричном атоме все направления являются эквивалентными, вектор  $S$  можно выбрать совпадающим по направлению с полярной осью. В результате выражение (1.2.7) переписется в виде

$$f(|S|) = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho(r) \exp(i2\pi |S| |r| \cos \theta') r^2 \sin \theta' dr d\theta' d\phi. \quad (1.2.10)$$

<sup>1</sup> Полярный угол  $\theta'$  не следует путать с углом рассеяния  $\theta$ .

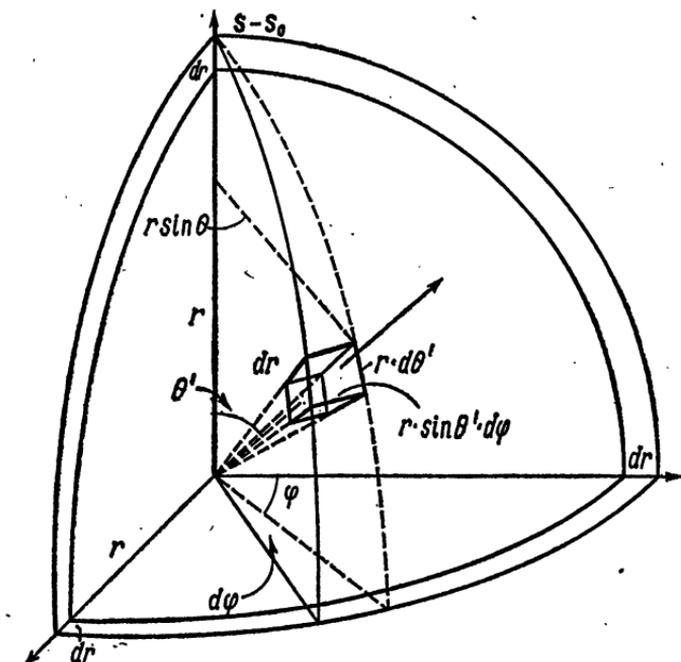


Рис. 4. Сферические координаты точек объема, занимаемого электронной оболочкой атома

Уравнение (1.2.10) легко интегрируется по  $\theta'$  и  $\varphi$ . Действительно,

так как  $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$ , а

$$\int_0^{\pi} \exp(i 2\pi S r \cos \theta') \sin \theta' d\theta' = 2 \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r}, \quad (1.2.11)$$

то

$$f(S) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r} dr = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r} dr, \quad (1.2.12)$$

где

$$U(r) = 4\pi r^2 \rho(r). \quad (1.2.13)$$

Для модуля вектора  $S$  нетрудно получить следующее выражение

$$|S| = \left| \frac{s - s_0}{\lambda} \right| = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}. \quad (1.2.14)$$

Действительно, так как  $|s| = |s_0| = 1$ , то

$$|s - s_0|^2 = |s|^2 + |s_0|^2 - 2|s||s_0|\cos 2\theta = 4 \sin^2 \theta \quad (1.2.15)$$

и из (1.2.15) вытекает (1.2.14). Графическая иллюстрация соотношения (1.2.14) приведена на рис. 5.

Функция  $U(r)$  (1.2.13) называется функцией радиального распределения электронов, так как коэффициент  $4\pi r^2$  равен площади поверхности сферы радиусом  $r$ , а следовательно,  $4\pi r^2 dr$  — объему сферического слоя радиусом  $r$  и толщиной  $dr$  и, наконец,  $4\pi r \rho(r) dr$  — количеству электронов, находящихся внутри этого сферического слоя.

Таким образом, для вычисления атомной амплитуды по формуле (1.2.12) необходимо знание функции радиального распределения  $U(r)$ . Не вдаваясь в подробности ее вычисления, отметим лишь, что она может быть получена либо квантовомеханическими методами посредством определения радиальных частей

одноэлектронных волновых функций, либо статистическим методом Томаса—Ферми—Дирака. Так как в первом случае электронная плотность  $\rho(r)$  выражается посредством уравнения (1.2.1), то и функцию радиального распределения можно определить как для отдельного электрона, так и для отдельной электронной оболочки и, наконец, для всего атома<sup>1</sup>. Типичный пример поведения функции  $U_n(r)$  для отдельных электронных групп рассматриваемого атома в зависимости от расстояния  $r$  до его центра дан на рис. 6. Как видно из этого рисунка, функция  $U_n(r)$  принимает как нулевые так и максимальные значения. Нулевые значения означают, что вероятность нахождения электронов в данной точке  $r$  равна нулю, а главные максимумы указывают на максимальную вероятность нахождения электронов при конкретных значениях  $r$ .

Обычно последние отождествляются с орбитальными радиусами той или иной электронной группы (оболочки) рассматриваемого атома. Функция радиального распределения всего атома получается путем суммирования функций  $U_n(r)$  для отдельных электронных групп.

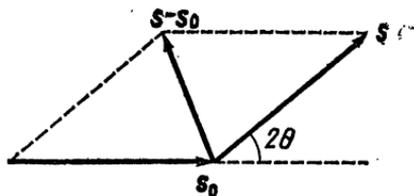


Рис. 5. Векторная диаграмма рассеяния рентгеновских лучей под углом  $2\theta$

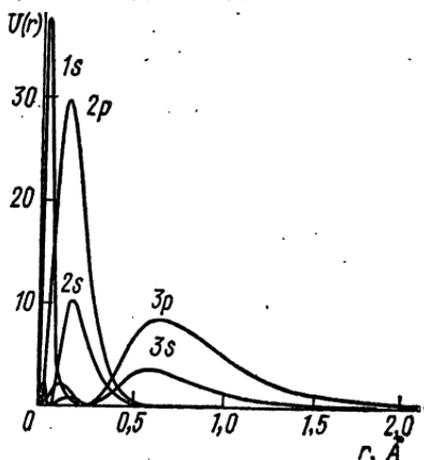


Рис. 6. Радиальная функция распределения плотности заряда (выраженная числом электронов на 1 Å) для различных атомных орбиталей иона калия  $K^+$

<sup>1</sup> Отображением этого факта является свойство аддитивности атомной амплитуды  $f = \sum_{j=1}^Z f_j$ .

Подробное рассмотрение методов расчета функций атомного рассеяния выходит за рамки нашего курса, поэтому ограничимся перечислением результатов, получаемых в итоге этих вычислений.

Атомная амплитуда  $f$  является функцией скалярной величины  $(\sin \theta)/\lambda$  (см. уравнения (1.2.12) и (1.2.14)), причем с ростом этой величины атомная амплитуда монотонно убывает. Графически эта зависимость изображена на рис. 7. При  $\theta=0$   $f=Z$ , т. е.

волны, рассеиваемые электронами атома в направлении распространения первичного луча, совпадают по фазе. С ростом угла  $\theta$  кривая функции атомного рассеяния быстро падает, при этом рассеяние рентгеновских лучей в основном происходит на внутренних электронных оболочках атомов.

Функции атомного рассеяния нейтральных атомов и их ионов существенно различаются лишь при малых значениях  $(\sin \theta)/\lambda$ , практически совпадая в области больших углов  $\theta$ . При  $\theta=0$  атомные амплитуды равны количеству электронов в атоме или ионе. Однако чистых ионов в кристаллах не существует и степень ионности связи в подавляющем большинстве случаев неизвестна. Поэтому обычно пользуются атомными кривыми рассеяния даже при расшифровке структур неорганических соединений.

Так же как и функцию радиального распределения, атомную амплитуду  $f(S)$  можно представить как сумму амплитуд отдельных электронов  $f_j(S)$ :

$$f(S) = \sum_{j=1}^Z f_j(S). \quad (1.2.16)$$

При изучении ряда вопросов необходимо знать амплитуды  $f_n$ , относящиеся к отдельным группам электронов, которые характеризуются заданными квантовыми числами. Такие амплитуды вычисляются аналогично атомным амплитудам  $f(S)$  с той лишь разницей, что в формулу (1.2.12) вместо функции радиального распределения  $U(r)$  необходимо подставить функцию радиального распределения данной электронной группы  $U_n(r)$ .

В качестве иллюстрации на рис. 8 приведены  $f$ -кривые для отдельных электронных групп иона  $K^+$ . Обращает на себя внимание разный характер поведения внутренних и внешних (валентных) электронов. Если атомная амплитуда для первых из них медленно убывает с ростом  $(\sin \theta)/\lambda$  (особенно для  $K$ -оболочки),  $f$ -кривые для внешних электронов быстро доходят до

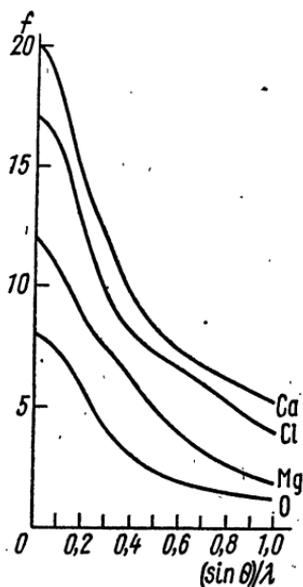


Рис. 7. Графики функций атомного рассеяния

$$f = f \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$$

нуля с последующим медленным осциллированием относительно горизонтальной оси. Такой ход  $f$ -кривых обусловлен тем, что внешние (валентные) электроны рассеивают при малых углах  $\theta$ , в то время как вклад в общее рассеяние при больших углах дают в основном лишь внутренние электроны. Этот факт используется при изучении рентгendifракционным методом распределения электронной плотности в кристаллах для определения позиционных и температурных параметров электронных остовов атомов.

Отметим, что в рентгеноструктурном анализе кроме табличных значений атомных амплитуд  $f[(\sin \theta)/\lambda]$  используется и их аналитическая аппроксимация:

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c. \quad (1.2.17)$$

Значения  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c$  приведены в интернациональных таблицах [8] для многих свободных атомов и их ионов. Подобное представление атомной амплитуды удобно при расчетах структур на ЭВМ, так как отпадает необходимость в хранении в памяти ЭВМ большого набора числовых значений  $f[(\sin \theta)/\lambda]$ .

Все предыдущее рассмотрение велось в рамках предположения, что атом в кристалле может быть описан сферически-симметричной функцией электронной плотности  $\rho(r)$ . Это условие и позволило получить довольно простую формулу (1.2.12) для атомной амплитуды. Однако ясно,

что для кристаллов, характеризующихся ковалентной связью, это предположение является грубым и для решения ряда прецизионных задач необходимо использовать атомные амплитуды, учитывающие требование асферичности  $\rho(r)$ . Это обстоятельство приводит к существенному усложнению вида зависимости  $f(S)$ . Действительно, поскольку функция  $\rho(r)$  описывает анизотропное распределение плотности электронов в атоме, то выражение (1.2.12) неверно, и функция атомного рассеяния  $f(S)$  характеризуется наиболее общей формулой (1.2.7):

$$f(S) = \int \rho(r) \exp(i2\pi Sr) dv.$$

Отсюда следует, что так как  $\rho(r) \neq \rho(-r)$ , т. е. описывается нецентросимметричной функцией, то  $f(S)$  — комплексная величина и для ее задания необходимо знать модуль  $|f(S)|$  и фа-

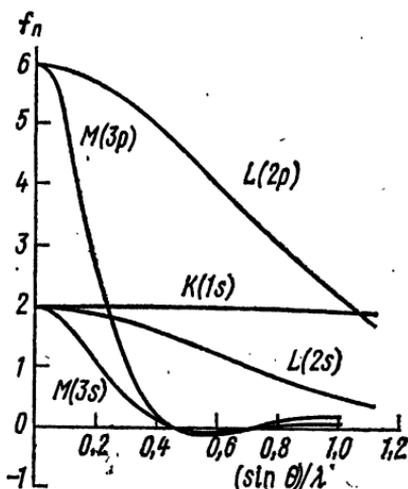


Рис. 8.  $f$  — кривые для отдельных электронных групп иона калия

зу  $\alpha(\mathbf{S})$ :

$$f(\mathbf{S}) = |f(\mathbf{S})| \exp i\alpha(\mathbf{S}). \quad (1.2.18)$$

Их определение является самостоятельной задачей и выходит за рамки данного рассмотрения. Кроме того, нужно обратить внимание на то, что при этом функция атомного рассеяния  $f(\mathbf{S})$  зависит не только от  $(\sin \theta)/\lambda$ , т. е. от модуля вектора  $\mathbf{S}$ ; но также и от его направления. Если электронная плотность атома описывается центросимметричной функцией, т. е.  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$ , то атомная амплитуда  $f(\mathbf{S})$  — вещественная величина, но строго говоря, в зависимости от вида функции  $\rho(\mathbf{r})$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Таким образом, в самом общем случае функция атомного рассеяния есть комплексная величина; к такому же выводу приводит и учет очевидного факта, что электроны в атоме являются не свободными, а связанными (см. ниже).

### § 3. Дисперсионные поправки к атомной амплитуде

При выводе соотношений для атомной амплитуды предполагалось, что электроны в атоме рассеивают рентгеновские лучи как свободные частицы. Однако электроны в атоме связаны с ядром и уравнение движения такого электрона под воздействием электромагнитной волны  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i\omega t$  ( $\omega$  — частота падающего излучения,  $t$  — время) имеет вид, отличный от (1.1.1), а именно

$$\ddot{\mathbf{x}} + k\dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x} = \frac{e\mathbf{E}_0}{m} \exp i\omega t. \quad (1.3.1)$$

В этом уравнении  $k$  — коэффициент затухания, а  $\omega_0$  — собственная частота колебания электрона.

Непосредственной подстановкой можно проверить, что решение этого уравнения имеет вид

$$e\mathbf{x} = \frac{e^2}{m} \frac{\mathbf{E}_0 \exp i\omega t}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega}. \quad (1.3.2)$$

Так как  $e\mathbf{x}$  представляет собой дипольный момент, ось которого параллельна направлению вектора  $\mathbf{E}_0$  в падающей волне, то уравнение (1.3.2) фактически описывает вынужденные колебания диполя под действием падающего электромагнитного излучения. Такой колеблющийся диполь является источником вторичной электромагнитной волны той же частоты, причем, как следует из уравнений классической электродинамики, амплитуда  $A$  рассеянной волны в точке, находящейся на расстоянии  $R$  от диполя, определяется соотношением

$$A = -\frac{e\ddot{\mathbf{x}} P}{c^2 R} = \frac{e^2 E_0 P}{mc^2 R} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + ik\omega}. \quad (1.3.3)$$

Поскольку сомножитель  $-e^2 E_0 P / mc^2 R$  определяет амплитуду волны, рассеиваемой свободным электроном, то согласно (1.2.7), (1.2.16) и (1.3.3) для атомной амплитуды многоэлектронного атома имеем

$$f = \sum_{j=1}^Z f_j = \sum_{j=1}^Z \frac{\omega^2 f_j}{\omega^2 - \omega_{0j}^2 - ik\omega}. \quad (1.3.4)$$

Как видно из выражения (1.3.4), атомная амплитуда  $f$  при учете связи между электронами и ядром оказывается комплексной величиной; она обычно обозначается

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'', \quad (1.3.5)$$

где  $f_0$  — атомная амплитуда, рассчитанная в приближении свободных электронов в атоме, т. е. когда  $k=0$  и  $\omega \gg \omega_0$  (см. уравнения (1.1.1) и (1.3.1)). Условие  $\omega \gg \omega_0$  означает, что  $\lambda \ll \lambda_R$ , где  $\lambda$  — длина волны падающего излучения, а под  $\lambda_R$  понимают длину волны края полосы поглощения. Отсюда следует, что если используется рентгеновское излучение, длина волны которого существенно меньше длин волн краев полос поглощения атомов, составляющих кристалл, то приближение свободных электронов в атоме правомерно при рассмотрении атомной амплитуды.

Если же условие  $\omega \gg \omega_0$  не выполняется, то необходимо принимать в рассмотрение и поправки  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$ , которые получили название дисперсионных поправок. Можно найти аналитические зависимости для действительной  $f_0 + \Delta f' = f'$  и мнимой  $\Delta f''$  частей атомной амплитуды  $f$  для одноэлектронного атома; умножая числитель и знаменатель величины  $\omega^2 / (\omega^2 - \omega_0^2 - ik\omega)$  на  $\omega^2 - \omega_0^2 + ik\omega$ , получим:

$$f' = \frac{\omega^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + k^2\omega^2}, \quad (1.3.6)$$

$$\Delta f'' = \frac{k\omega^3}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + k^2\omega^2}. \quad (1.3.7)$$

Если в формуле (1.3.6) положим  $\omega \ll \omega_0$ , т. е.  $\lambda \gg \lambda_R$ , то  $f'$  становится отрицательной и тогда фаза волны, рассеянной атомом, становится равной  $\pi$ , а амплитуда пропорциональна квадрату частоты падающего излучения.

В двух рассмотренных случаях ( $\omega \gg \omega_0$  и  $\omega \ll \omega_0$ ) членом  $ik\omega$  в знаменателе (1.3.4) можно было пренебречь, однако из (1.3.7) видно, что значение  $\Delta f''$  максимально при  $\omega = \omega_0$ , т. е. когда длина волны падающего излучения совпадает с длиной волны края поглощения данного атома. При выполнении условия  $\omega = \omega_0$  пренебрегать мнимой частью атомной амплитуды нельзя, так как амплитуда и фаза рассеянного излучения становятся зависящими от частоты рентгеновского излучения  $\omega$ . При отклонении длины волны падающего излучения от края полосы поглоще-

ния  $\Delta f''$  уменьшается. Дисперсионные поправки  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  для большинства атомов, и наиболее часто используемых в рентгеноструктурном анализе излучений, рассчитаны и приведены в интернациональных таблицах [7]. Эти таблицы также дают возможность оценить целесообразность введения в расчет дисперсионных поправок для решения той или иной задачи.

Вообще говоря, дисперсионные поправки слабо зависят от угла рассеяния  $\theta$  (но сильно от длины волны  $\lambda$ ), поэтому при малых значениях  $\theta$  их влияние не очень существенно ввиду больших значений  $f_0$ , однако при больших углах  $\theta$  величины  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  могут оказаться сравнимыми с  $f_0$ , и поэтому в каждом конкретном случае следует оценить их влияние на дифракционную картину. Особенно это важно при  $\omega \approx \omega_0$ , т. е. когда  $\Delta f'' \neq 0$ , и атомная амплитуда становится комплексной величиной. Это обстоятельство приводит к ряду принципиальных изменений в характере дифракционной картины, которые подробно рассмотрены в § 4 третьей темы.

В заключение параграфа рассмотрим связь дисперсионной поправки  $\Delta f''$  с линейным коэффициентом поглощения среды  $\mu$ . Для этого воспользуемся известным из теории прохождения рентгеновских лучей через вещество соотношением между показателем преломления  $n$  и атомной амплитудой  $f$ :

$$n = 1 - \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f, \quad (1.3.8)$$

здесь  $N$  — количество рассеивающих диполей в единице объема среды.

Так как  $f$  в нашем случае комплексная величина, то и показатель преломления  $n$  формально также можно рассматривать как комплексную величину, т. е.

$$n = 1 - \alpha - i\beta, \quad (1.3.9)$$

где

$$\alpha = \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} f', \quad \beta = \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} \Delta f''. \quad (1.3.10)$$

При рассмотрении электромагнитной волны в поглощающей среде, имеющей показатель преломления  $n$ , фазовый множитель волны равен  $\exp(-i2\pi nkr)$  ( $k$  — волновой вектор) или с подстановкой (1.3.9) его можно записать в виде  $\exp[-i2\pi(1-\alpha)kr] \times \exp(-2\pi\beta kr)$ . В результате первый сомножитель указывает на изменение фазы распространяющейся волны, а второй — на уменьшение (ослабление) амплитуды волны при возрастании  $|r|$ , поэтому его можно трактовать как фактор поглощения. Так как линейный коэффициент поглощения обычно связан с ослаблением интенсивности излучения, а не его амплитуды, то можно записать

$$\exp(-4\pi\beta kr) = \exp(-\mu r). \quad (1.3.11)$$

Отсюда легко получить, что для волнового вектора  $k$  ( $|k| = \lambda^{-1}$ ),

совпадающего по направлению с вектором  $\mathbf{g}$ , выражение для коэффициента поглощения  $\mu$  имеет следующий простой вид:

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda}. \quad (1.3.12)$$

Объединяя (1.3.10) и (1.3.12), получаем, что линейный коэффициент поглощения  $\mu$  для излучения с частотой  $\omega$  ( $\approx \omega_0$ ) связан с мнимой частью атомной амплитуды  $\Delta f''$  соотношением

$$\mu = \frac{8\pi^2 N e^2}{m \lambda \omega^2} \Delta f'' = \frac{4\pi N e^2}{m \omega c} \Delta f'', \quad (1.3.13)$$

где для связи  $\lambda$  и  $\omega$  использовано равенство

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}. \quad (1.3.14)$$

Соотношение (1.3.13) интересно тем, что описывает важное физическое явление: при падении рентгеновского излучения частоты  $\omega \approx \omega_0$  на кристалл оно испытывает поглощение, величина которого пропорциональна мнимой части атомной амплитуды  $\Delta f''$ . Следовательно, большое значение  $\Delta f''$  порождает и сильное поглощение. По этой причине его часто также называют аномальным поглощением.

## Тема 2

# Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом

### Краткое содержание темы

Вследствие трехмерной периодичности кристаллической решетки дифракционные отражения могут возникать только при строго определенных условиях, а именно  $aS=h$ ,  $bS=k$ ,  $cS=l$ . Этот же результат вытекает и из формулы Вульфа—Брэгга  $2d \sin \theta = n\lambda$ , при выводе которой дифракция рассматривается как отражение рентгеновских лучей от совокупности параллельных кристаллографических плоскостей  $(hkl)$ . При этом для кристалла бесконечных размеров структурная амплитуда  $F(\mathbf{H})$  определена лишь в дискретных точках  $\mathbf{H}$  обратного пространства. Для конечного кристалла произвольной формы структурная амплитуда является функцией вектора  $\mathbf{S}$ , а объем и форма узлов обратного изображения определяются фурье-трансформантой функции формы образца  $\Phi(\mathbf{r})$ . В выражение для интенсивности рассеяния необходимо ввести интегральный фактор  $L$ , учет которого является обязательным при экспериментальном определении модулей структурных амплитуд. Кроме того, распределение интенсивности в узле обратного изображения зависит также от расходимости первичного пучка, мозаичности кристалла и конечности спектрального интервала  $\Delta\lambda$ .

### § 1. Рассеяние рентгеновских лучей «простым» кристаллом. Интерференционный фактор

Назовем «простым» кристалл, состоящий из элементарных ячеек, каждая из которых содержит только один атом. Элементарная ячейка такого кристалла обязательно будет примитивной. Выделим в кристаллической решетке параллелепипед, в котором содержится  $N$  элементарных ячеек, определяемых системой координат с единичными векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Пусть ребра  $\mathbf{n}_1$ ,  $\mathbf{n}_2$ ,  $\mathbf{n}_3$  этого параллелепипеда совпадают с векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  соответственно и  $\mathbf{n}_1 = N_1\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{n}_2 = N_2\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{n}_3 = N_3\mathbf{c}$ , где  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  — некоторые целые числа, произведение которых  $N_1N_2N_3$  равно  $N$ . Будем считать, что атомы помещаются только в узлах решетки.

Рассчитаем разность хода лучей, рассеиваемых любой парой атомов  $A_1$ ,  $A_2$  (рис. 9), расстояние между которыми в общем виде определяется модулем вектора  $\mathbf{r}$ . Эти вычисления проведем для точки наблюдения  $Q$ , в которой в дальнейшем будет опре-

деляться интенсивность рассеянного кристаллом излучения. Положим, что расстояние  $R$  от кристалла до точки  $Q$  является большим по сравнению с  $|r|$ , как это бывает в реальных случаях: размеры кристалла, на котором происходит дифракция при исследовании структуры, редко превышают  $10^{-1}$  см, в то время как расстояние от кристалла до регистрирующей пленки или счетчика составляет сантиметры и даже десятки сантиметров. Тогда дифрагированные лучи  $A_1Q$  и  $A_2Q$  можно считать параллельными. Направление дифрагированных лучей определим вектором  $s$ , а нормаль к фронту падающей волны — единичным вектором  $s_0$ . Разность хода волн  $D$  дифрагированных лучей от двух атомов равна  $A_1N - A_2M$ , т. е. разности между проекциями  $r$  на  $s$  и  $s_0$ . Величину  $D$  можно записать как разность между скалярными произведениями векторов

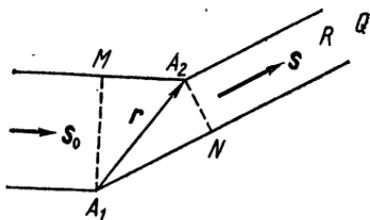


Рис. 9. Разность хода волн, которая образуется при дифракции рентгеновских лучей на двух атомах, отстоящих друг от друга на расстоянии  $r$

$$D = A_1N - A_2M = rs - rs_0 = (s - s_0)r. \quad (2.1.1)$$

От разности хода волн  $D$  переходим к разности фаз  $\kappa$ , как обычно умножая  $D$  на  $2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны падающего излучения,

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} r(s - s_0) = 2\pi Sr. \quad (2.1.2)$$

Зная величину  $\kappa$ , определяем комплексную амплитуду поля, рассеиваемого любым (одним) атомом структуры в данном направлении:

$$E' = f \exp(i2\pi Sr). \quad (2.1.3)$$

Положение любого атома в выделенном параллелепипеде, содержащем  $N$  элементарных ячеек, можно задать вектором

$$r = ua + vb + wc, \quad (2.1.4)$$

где  $u, v, w$  — целые числа, принимающие значения от нуля до  $N_1 - 1, N_2 - 1, N_3 - 1$ . Суммируя комплексные амплитуды по всем атомам кристалла, получим из (2.1.3) и (2.1.4) комплексную амплитуду результирующего луча в виде тройной суммы:

$$\begin{aligned} E_{\text{кр}} &= f \sum_{u=0}^{N_1-1} \exp(i2\pi uas) \sum_{v=0}^{N_2-1} \exp(i2\pi vbs) \sum_{w=0}^{N_3-1} \exp(i2\pi wcs) = \\ &= f \Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 = f\Phi. \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

Множитель  $\Phi$  в уравнении (2.1.5) называется интерференционной функцией Лауэ. От комплексной амплитуды поля можно перейти

к интенсивности излучения, рассеянного кристаллом,

$$I = I_{\text{эл}} |f|^2 |\Phi|^2, \quad (2.1.6)$$

где множитель  $|\Phi|^2$ , определяющий картину дифракции рентгеновских лучей на простом кристалле, является интерференционным фактором. Рассмотрим свойства интерференционного фактора, а затем перейдем к структурам более сложным, чем те, которые содержат один атом на элементарную ячейку, и изучим другие факторы, которые формируют дифракционную картину.

Итак, интерференционная функция (2.1.5) есть произведение трех однородных сомножителей, каждый из которых представляет собой сумму геометрической прогрессии. Сумма первой из трех прогрессий равна

$$\sum_{u=0}^{N_1-1} \exp(i2\pi u a S) = \frac{\exp(i2\pi N_1 a S) - 1}{\exp(i2\pi a S) - 1}. \quad (2.1.7)$$

Аналогичный результат получается для двух других сомножителей в (2.1.5). При переходе от амплитуды к интенсивности дифрагированного излучения необходимо умножить  $\Phi$  на комплексно-сопряженную величину  $\Phi^*$ . После преобразований получаем для нового сомножителя (все три сомножителя можно при этом рассматривать в отдельности)

$$|\Phi_1|^2 = \frac{1 - \cos 2\pi N_1 a S}{1 - \cos 2\pi a S} = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1}, \quad (2.1.8)$$

где

$$\Psi_1 = \pi a S. \quad (2.1.9)$$

В целом для интерференционного фактора  $|\Phi|^2$  получаем

$$|\Phi|^2 = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3}, \quad (2.1.10)$$

где

$$\Psi_2 = \pi b S, \quad (2.1.11)$$

$$\Psi_3 = \pi c S. \quad (2.1.12)$$

Найдем зависимость величины  $|\Phi|^2$  от угла рассеяния. Первый из трех сомножителей в (2.1.10) достигнет максимума, равного  $N_1^2$ , когда  $\Psi_1 = h\pi$  ( $h$  — целое число или нуль). Этот результат получается после раскрытия неопределенности, которую приобретает отношение (2.1.8) при  $\Psi_1 = h\pi$  ( $h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), с помощью правила Лопиталья. Назовем максимумы функции (2.1.8) со значениями  $\Psi_1 = h\pi$  ( $h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) главными максимумами. Если  $\Psi_1 \neq h\pi$ , где  $h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , знаменатель дроби (2.1.8) отличен от 0, а числитель принимает значения равные нулю при  $\Psi_1 = \pi \frac{h}{N_1}$ , где  $h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , т. е. в интервале между главными максимумами функции  $|\Phi|^2$  имеется  $N_1 - 2$  по-

бочных максимумов. Два побочных максимума по обе стороны от главного достигают наибольшего значения, но составляют малую долю от его величины, а высоты последующих максимумов очень быстро падают. Каждая из величин  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  в реальных кристаллах равна десяткам тысяч единиц. Из этого следует, что побочные максимумы несопоставимо меньше главных максимумов и поэтому первыми можно пренебречь, т. е. можно считать, что функция  $|\Phi|^2$  для большого кристалла практически равна нулю во всем интервале  $\Psi_1$  кроме  $\Psi_1 = h\pi$  с целочисленными  $h$ . Так как интерференционная функция (2.1.10) является произведением трех однородных сомножителей, то  $|\Phi|^2$  отлична от нуля (в указанном выше приближении) только при одновременном соблюдении трех условий:

$$\Psi_1 = h\pi, \quad \Psi_2 = k\pi, \quad \Psi_3 = l\pi, \quad (2.1.13)$$

а с учетом значений  $\Psi_1$  в (2.1.9),  $\Psi_2$  в (2.1.11) и  $\Psi_3$  в (2.1.12) получаем

$$aS = h, \quad bS = k, \quad cS = l, \quad (2.1.14)$$

где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — любые целые числа. При этом  $|\Phi|^2 = N_1^2 N_2^2 N_3^2 = N^2$ , т. е. интерференционный фактор равен квадрату общего количества элементарных ячеек в кристалле. Это означает, что дифракция рентгеновских лучей на кристалле наблюдается только в строго определенных направлениях и, следовательно, при фотографической регистрации дифракционной картины рентгенограмма с любого кристалла выглядит как набор дискретных точек — следов пересечения дифрагированных лучей с плоскостью пленки. Если в качестве регистратора дифракционной картины используется дифрактометр, то  $|\Phi|^2$ -функции дают основания считать, что исследовать все пространство нецелесообразно. Нужно выводить счетчик квантов только на те направления, которые отвечают условиям (2.1.14).

## § 2. Дифракция как отражение

Рассмотрим теперь дифракцию рентгеновских лучей на кристаллической решетке с несколько иных позиций. Из курса кристаллохимии известно, что в кристаллической решетке можно провести бесчисленное количество серий параллельных узловых сеток, в которых плоскости сеток отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии  $d$  (расстояние  $d$  измеряется длиной отрезка нормали к плоскостям данной серии, заключенного между двумя соседними плоскостями). Серии параллельных плоскостей пересекают координатные оси и делят их на целое число частей  $h$ ,  $k$  и  $l$ , которые называются индексами плоскостей узловой сетки; они однозначно определяют соответствующие плоскости и записываются в круглых скобках без разделительных знаков ( $hkl$ ).

Оказывается, дифракционный эффект можно формально трактовать как отражение рентгеновских лучей от узловых сеток.

Положим, что в кристалле выделена одна серия параллельных узловых сеток и расположена так, что узловые сетки перпендикулярны плоскости листа бумаги (рис. 10) и следы от их пересечения с плоскостью чертежа горизонтальны (на рисунке

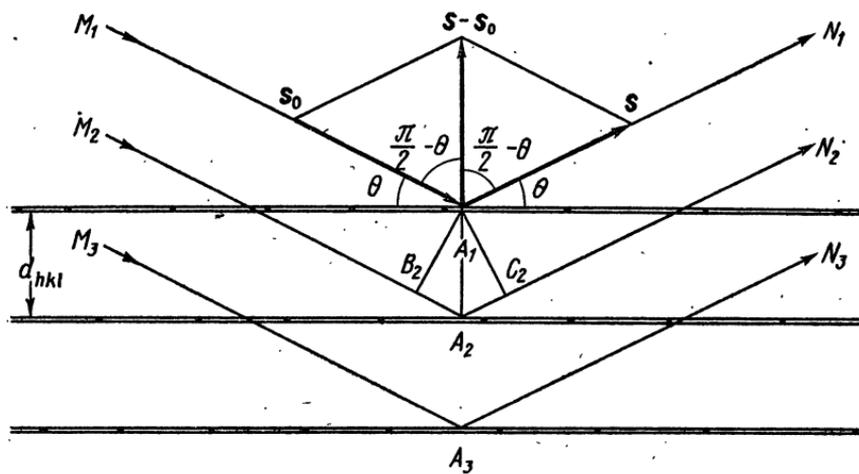


Рис. 10. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом, рассматриваемое как отражение от узловых плоскостей кристаллической решетки

эти следы отмечены двойными линиями). Пусть далее на эту серию плоскостей падает пучок лучей. При каких условиях падающий луч отразится от выбранной серии плоскостей? Допустим, падающий луч составляет с плоскостью сетки такой угол  $\theta$ , что наблюдается его отражение плоскостью. При этом угол отражения равен углу падения. Но рентгеновский луч обладает способностью проникать внутрь вещества, поэтому он отражается от внешней плоскости рассматриваемой серии плоскостей только частично. Значительная часть лучей проникает глубже, и некоторая их часть отразится от второй, третьей и т. д. плоскостей. Путь луча  $M_2A_2N_2$ , отраженного от второй плоской сетки, больше пути луча  $M_1A_1N_1$ , отраженного от первой плоской сетки, на отрезок  $B_2A_2C_2$ , длина которого равна  $2B_2A_2$ . Длина отрезка  $B_2A_2$  равна  $d \sin \theta$ . При отражении (а выше предположено, что оно имеет место) лучи  $M_1A_1N_1$ ,  $M_2A_2N_2$ ,  $M_3A_3N_3$  и т. д. должны совпадать по фазе, а значит, на отрезке  $2B_2A_2$  должно укладываться целое число длин волн. Таким образом, мы получаем соотношение Вульфа—Брэгга

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2.1)$$

где  $n=1, 2, 3 \dots$  называется порядком отражения, а  $h, k$  и  $l$  — взаимно-простые числа. Формула Вульфа—Брэгга показывает, сколько длин волн укладывается на отрезке  $2B_2A_2$  при отраже-

нии монохроматического рентгеновского луча от выбранной серии плоскостей, характеризующихся величиной  $d_{hkl}$ , под разными углами отражения  $\theta$ .

В мировой научной литературе закон отражения рентгеновских лучей от семейства кристаллографических плоскостей (2.2.1) называется неоднозначно: в зарубежной литературе — законом Брэгга, в советской — законом Вульфа—Брэгга [9], Брэгга [10] и, наконец, Брэгга—Вульфа [13, с. 7]. В предисловии редактор перевода книги В. И. Иверонова [1, с. 5] пишет: «Джеймс, к сожалению, мало цитирует работы наших отечественных ученых, вклад которых в области рентгенографии огромен. Еще в 1913 г. Ю. В. Вульф дал свою замечательную формулу, которая является основой теории структурного анализа. Здесь необходимо отметить, что в оригинале<sup>1</sup> эта формула, к сожалению, называется формулой Брэгга, хотя была получена Брэггом позднее Вульфа» (Инициалы Вульфа пишутся двойкой: Г. В. или Ю. В., в Большой советской энциклопедии (БСЭ) читаем «Вульф Георгий (Юрий) Викторович [10(22).6.1863—25.12.1925]» [11].) Известный советский кристаллограф академик А. В. Шубников, ученик Г. В. Вульфа, в статье, написанной для БСЭ, о Г. В. Вульфе говорит по-другому [11]: «...в 1913 открыл закон интерференции рентгеновских лучей, отраженных атомными плоскостями кристаллов, и независимо от У. Г. Брэгга вывел основную формулу рентгеноструктурного анализа...» (в БСЭ опечатка, формулу вывел Уильям Лоуренс Брэгг, сын У. Г. Брэгга (см. [12]).

Статья с выводом формулы  $2d \sin \theta = n\lambda$  была опубликована У. Л. Брэггом в 1913 г. [13]. Статья Вульфа о законе отражения рентгеновских лучей также была опубликована в 1913 г. [14] (поступила в редакцию 3 февраля 1913 г.). В этой статье упомянутый выше закон записан в виде

$$\lambda/2 = \Delta \epsilon / m,$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $\Delta$  — расстояние между соседними сетчатыми плоскостями;  $m$  — целое число;  $\epsilon$  — косинус угла между нормалью к сетчатой плоскости и первичным лучом. Полагая  $m = n$ ;  $\Delta = d$ ;  $\epsilon = \cos(90^\circ - \theta) = \sin \theta$ , получим известное соотношение  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Важно отметить, что ни у Г. В. Вульфа [14], ни у У. Л. Брэгга [13] нет ссылок на статьи [13] и [14] соответственно. Следовательно, можно считать, что закон отражения рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей был сформулирован У. Л. Брэггом и Г. В. Вульфом одновременно и независимо друг от друга.

Этой же точки зрения придерживался и сам Г. В. Вульф. В предисловии к книге [15], переводчиком которой он был, Г. В. Вульф писал: «В предисловии к английскому оригиналу Брагг-отец говорит, что «за идею отражения рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей ответственным является

<sup>1</sup> Имеется в виду оригинал книги [1].

его сын». Справедливость требует, однако, отметить, что одновременно с Браггом-сыном и совершенно независимо от него к той же идее пришел и переводчик этой книги, также независимо установивший и закон этого отражения. Этот закон заключается в формуле  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . В более поздние годы Г. В. Вульф также придерживался той же точки зрения. В 1922 г. в своей книге [16] он писал: «Кроме того, Браггом и автором этой книги доказано, что отражению подвергаются лишь избранные волны, длина которых стоит в простой связи с расстоянием параллельных молекулярных слоев и с углом, под которым волна падает на плоскости этого слоя». Таким образом, правомерно называть закон отражения рентгеновских лучей от системы параллельных кристаллографических плоскостей законом Вульфа—Брэгга или законом Брэгга—Вульфа, как это делается, например, в БСЭ [12] или фактически предполагается в примечаниях профессора А. Б. Млодзеевского к книге [17].

При записи закона Вульфа—Брэгга в виде (2.2.1) все три индекса  $hkl$  не должны содержать общего множителя, так как в уравнении включен порядок отражения  $n$ . Это дань традиции — в кристаллографии индексы граней кристалла обязательно должны состоять из трех взаимно-простых чисел. Для плоских атомных сеток это правило не обязательно и индексы плоскостей могут состоять из наборов любых чисел. Тогда формула Вульфа—Брэгга  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$  (2.2.1a) (где  $h, k, l$  — любые целые числа) указывает угол отражения для данного набора плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$ , при котором на отрезке  $2B_2A_2$  укладывается только одна длина волны.

Чтобы не возвращаться к анализу формулы Вульфа—Брэгга, покажем, как с ее помощью можно доказать, что при фиксированной длине волны падающего луча количество отражений от кристалла ограничено. Казалось бы, отражений от кристалла должно быть неограниченно много, так как можно провести бесчисленное множество узловых сеток. Однако для того чтобы серия плоскостей могла дать хотя бы одно отражение (первого порядка), должно выполняться условие  $2d/\lambda = (1/\sin \theta) > 1$ , т. е.  $d > \lambda/2$ . Это устанавливает предел количеству отражений по  $d_{\min}$ , а  $d_{\max}$  ограничено параметрами элементарной ячейки.

Между условиями дифракции (2.1.14), полученными в результате анализа интерференционной функции  $|\Phi|^2$ , и условием выраженным уравнением Вульфа—Брэгга, существует взаимно-однозначное соответствие. Для доказательства этого преобразуем условия дифракции (2.1.14), используя соотношение (1.2.14):

$$\begin{aligned} aS &= aS \cos \alpha = 2 \sin \theta a (\cos \alpha) / \lambda = h, \\ bS &= bS \cos \beta = 2 \sin \theta b (\cos \beta) / \lambda = k, \\ cS &= cS \cos \gamma = 2 \sin \theta c (\cos \gamma) / \lambda = l, \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  — углы между вектором  $S$  и осями элементарной ячейки  $a, b, c$  соответственно. Преобразуем выражение (2.2.2)

следующим образом:

$$\frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{h} \cos\alpha = \frac{b}{k} \cos\beta = \frac{c}{l} \cos\gamma. \quad (2.2.3)$$

Величины  $a/h$ ,  $b/k$  и  $c/l$  — длины отрезков в  $\Lambda$ , отсекаемых отражающей плоскостью ( $hkl$ ) от осей элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Произведение этих величин на  $\cos\alpha$ ,  $\cos\beta$  и  $\cos\gamma$  соответственно дает расстояние от плоскости ( $hkl$ ) до начала координат. А так как через начало координат всегда проходит одна плоскость из любой серии параллельных плоскостей с индексами ( $hkl$ ), то это расстояние равно межплоскостному расстоянию  $d_{hkl}$ , т. е.

$$\frac{a}{h} \cos\alpha = \frac{b}{k} \cos\beta = \frac{c}{l} \cos\gamma = d_{hkl}. \quad (2.2.4)$$

Объединяя этот результат с (2.2.3), получаем  $\lambda/2\sin\theta = d_{hkl}$  или  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$  с точностью до порядка отражения. Таким образом, условия дифракции (2.1.14), вытекающие из формулы интерференционного фактора, и формула Вульфа—Брэгга суть различные способы выражения одного и того же явления.

### § 3. Обратная решетка и обратное изображение

Из (1.2.14) и (2.2.1а) получаем еще один способ записи условий дифракции:

$$|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = \frac{\lambda}{d_{hkl}}. \quad (2.3.1)$$

где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — любые целые числа. Формула (2.3.1) означает, что отражение от плоскости ( $hkl$ ) имеет место только тогда, когда модуль вектора  $|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|$  достигает определенных значений, а именно  $\lambda/d_{hkl}$ . Сам вектор  $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$  всегда перпендикулярен к отражающей плоскости. Этот вывод следует из принятых определений: во-первых,  $|\mathbf{s}| = |\mathbf{s}_0| = 1$ , в силу чего четырехугольник, построенный на векторах  $\mathbf{s}$  и  $\mathbf{s}_0$ , всегда является ромбом, а вектор  $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ , будучи диагональю, всегда делит пополам угол между векторами  $\mathbf{s}$  и  $\mathbf{s}_0$ ; во-вторых, угол падения луча на отражающую плоскость равен углу отражения (см. рис. 10).

Если при каждой установке кристалла в положение, в котором одна из плоскостей ( $hkl$ ) отражает, отмечать ту точку пространства, в которой находится конец вектора  $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ , то получится пространственная решетка. Количество точек в этой решетке будет равно максимально возможному количеству порядков отражений от каждой отражающей плоскости, взятых по всем плоскостям ( $hkl$ ) при заданной длине волны. Эти точки можно «маркировать» тем же образом, что и плоскости, т. е. индексами ( $hkl$ ), так как между отражающей плоскостью и концом нормали к этой плоскости существует взаимно-однозначное соответствие. Такая трехмерная решетка жестко связана с кри-

сталлом и следует каждому повороту или переносу кристалла. Она получила название обратного изображения, а точки, образующие решетку, называются узлами обратного изображения.

Из уравнения (2.3.1) видно, что длины векторов в решетке обратного изображения зависят от длины волны используемого рентгеновского излучения так, что длина волны  $\lambda$  является масштабным коэффициентом. Однако возможен и другой подход. Предположим, что длины векторов  $s$  и  $s_0$  равны  $1/\lambda$ , а не 1, как было принято раньше. Тогда уравнение (1.2.14) должно быть преобразовано к виду

$$|s - s_0| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}. \quad (2.3.2)$$

Подставляя (2.3.2) в (2.2.1а), получаем

$$|s - s_0| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (2.3.3)$$

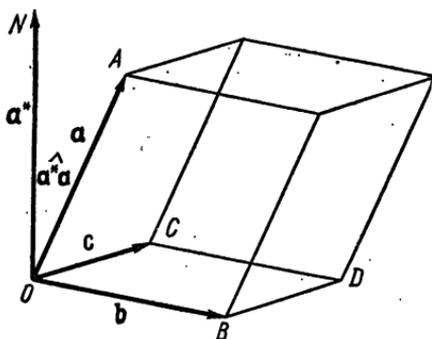


Рис. 11. К выводу соотношений между векторами кристаллической и обратной решетки

где  $h, k, l$  — любые целые числа. Впредь будут использоваться оба подхода.

Пусть на рис. 11 векторы  $a, b, c$  обозначают ребра элементарной ячейки, а  $ON$  — нормаль к плоскости  $OBDC$ . С нормалью  $ON$  будут совпадать все векторы  $s - s_0$ , являющиеся нормальными к плоскостям  $(h00)$  и имеющие разные длины в зависимости от величины  $h$ . Рассмотрим один из этих векторов, который соответствует значению  $h=1$ . Обозначим его через  $a^*$ . Учитывая условие дифракции (2.3.3), можно получить уравнения для узла обратного изображения (100)

$$|a^*| = \frac{1}{d_{100}} = \frac{1}{|a| \cos(\widehat{aa^*})} \quad (2.3.4a)$$

и по аналогии

$$|b^*| = \frac{1}{d_{010}} = \frac{1}{|b| \cos(\widehat{bb^*})}, \quad (2.3.4б)$$

$$|c^*| = \frac{1}{d_{001}} = \frac{1}{|c| \cos(\widehat{cc^*})}. \quad (2.3.4в)$$

Примем нормали к плоскостям (100), (010) и (001) кристалла за координатные оси обратного изображения, а в качестве осевых единиц выберем отрезки, модули которых определяются выражениями (2.3.4). Иными словами, осевыми векторами обратного изображения  $a^*, b^*, c^*$ , выбираются векторы, выходящие из начала координат в узлы обратного изображения с ин-

дексами (100), (010), (001). Углы между векторами  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  обозначим через  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$ ; угол  $\alpha^*$  лежит между  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{c}^*$  и т. д.

Из этого построения следует, что скалярные произведения разноименных векторов обратной и кристаллической решеток равны нулю:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0, \quad (2.3.5)$$

а одноименных векторов — единице:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1. \quad (2.3.6)$$

Соотношения (2.3.5) и (2.3.6) позволяют построить для любого кристалла бесконечную трехмерную решетку, связанную с кристаллической решеткой и получившую название обратной решетки. В силу того что количество отражающих плоскостей в кристалле, как показано в конце § 2, ограничено, количество узлов в обратном изображении не бесконечно. Таким образом, первое отличие обратного изображения от обратной решетки состоит в том, что обратное изображение содержит ограниченное число узлов и является частью обратной решетки. Второе различие рассмотрим после того, как введем понятие структурного фактора.

Обратная решетка очень удобна для решения геометрических задач, возникающих при исследовании дифракции рентгеновских лучей. Это объясняется тем, что двухмерной отражающей плоскости ставится в соответствие вектор. Преимущества, даваемые обратной решеткой, сделали это понятие незаменимым в математическом аппарате кристаллографов. Поэтому рассмотрим обратную решетку более подробно.

Найдем длины осевых векторов обратной решетки  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , исходя из параметров элементарной ячейки кристалла. Для общности выберем триклинную ячейку:  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ; объем ячейки  $V = \xi abc$ , где  $\xi = (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2}$ . Рассмотрим вектор  $\mathbf{a}^*$ , который перпендикулярен векторам  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , а следовательно, по направлению совпадает с векторным произведением  $[\mathbf{bc}]$ . Для того чтобы приравнять векторы  $\mathbf{a}^*$  и  $[\mathbf{bc}]$ , введем скалярный масштабный множитель  $\kappa$ :

$$\mathbf{a}^* = \kappa [\mathbf{bc}]. \quad (2.3.7)$$

Задача теперь сводится к определению величины коэффициента  $\kappa$ .

Как известно, объем параллелепипеда  $V$  определяется смешанным произведением трех векторов

$$V = \mathbf{a} \cdot [\mathbf{bc}]. \quad (2.3.8)$$

Подставляя (2.3.7) в (2.3.8), получим

$$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* / \kappa, \quad (2.3.9)$$

откуда, учитывая (2.3.6), имеем

$$\kappa = 1/V, \quad (2.3.10)$$

а следовательно,

$$a^* = \frac{[bc]}{V}, \quad \text{или} \quad a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}. \quad (2.3.11)$$

Аналогично можно получить выражение для других осевых векторов обратной решетки:

$$b^* = \frac{[ca]}{V}, \quad b^* = \frac{ca \sin \beta}{V}; \quad (2.3.12)$$

$$c^* = \frac{[ab]}{V}, \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}. \quad (2.3.13)$$

Единицы измерения осей обратной решетки  $\text{\AA}^{-1}$ . Углы обратной решетки  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  выражаются через параметры кристаллической решетки легче всего с помощью правил сферической тригонометрии. Для этого нужно сделать следующее построение (рис. 12). Совместим начало координат элементарной ячейки триклинной решетки с центром сферы произвольного радиуса. Обозначим эту точку буквой  $O$ . Обозначим точки пересечения осевых направлений элементарной ячейки кристаллической решетки с поверхностью сферы буквами  $A$  (пересечение сферы и оси  $a$ ),  $B$  (сферы и оси  $b$ ) и  $C$  (сферы и оси  $c$ ). Взяв эти точки попарно, проведем на поверхности сферы экваториальные дуги  $AB$ ,  $AC$ ,  $BC$ , которые являются сторонами сферического треугольника  $ABC$ . Стороны сферических треугольников обычно выражаются в угловых единицах — градусах или радианах. Сторона  $AB$  равна углу  $AOB$ , т. е. углу  $\gamma$ , а стороны  $AC$  и  $BC$  — углам  $\beta$  и  $\alpha$ . К плоскости большого круга, в которой лежат точки  $B$ ,  $O$  и  $C$ , из точки  $O$  проведем перпендикуляр до пересечения с по-

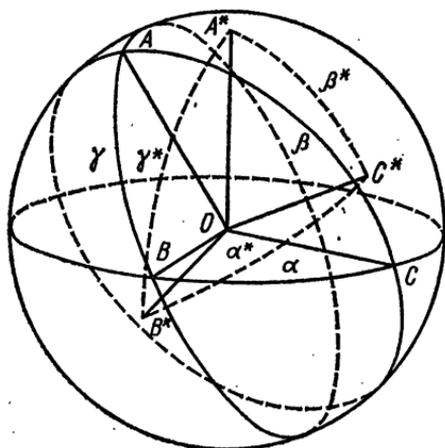


Рис. 12. Взаимное расположение базисных векторов кристаллической и обратной решетки

верхности сферы в точке  $A^*$ . Точка  $A^*$  называется полюсом к большому кругу, содержащему дугу  $BC$ . Таким же способом построим полюсы  $B^*$  и  $C^*$  к большим кругам, содержащим дуги  $AC$  и  $AB$ . Соединим точки  $A^*$ ,  $B^*$  и  $C^*$  попарно дугами, которые лежат на поверхности сферы и являются частями окружностей с общим центром в точке  $O$ . Получится второй сферический треугольник со сторонами  $A^*B^*$ ,  $A^*C^*$  и  $B^*C^*$ . Величины сторон будут равны углам обратной решетки  $\gamma^*$ ,  $\beta^*$  и  $\alpha^*$  соответственно, что вытекает из построения.

Два сферических треугольника  $ABC$  и  $A^*B^*C^*$  называются взаимно полярными, и, как доказывается в курсе сферической

тригонометрии [18], их стороны связаны следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}\cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}, \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}, \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}.\end{aligned}\tag{2.3.14}$$

Уравнения (2.3.11)—(2.3.14) лежат в основе расчетов параметров обратной решетки по параметрам элементарной ячейки кристалла. Из них выводятся все остальные соотношения: для кристаллов более высоких сингоний, для расчета параметров элементарной ячейки из экспериментально найденных величин параметров обратной решетки и т. д. Некоторые из них приведены в табл. 1. Доказательства важнейших соотношений можно найти в книге Бургера [19, с. 312]. Наибольшее значение имеют формулы для триклинной сингонии, так как они имеют самый общий характер. Частные формулы для более высоких сингоний употребляются только при фотографической регистрации отражений на этапе предварительной оценки. Этот этап выполняется вручную. При дифрактометрической регистрации дифракционной картины программа для управляющей ЭВМ обычно содержит формулы только для триклинной сингонии, так как составить и пользоваться программой, содержащей формулы для всех сингоний кристаллов, значительно труднее, а выигрыша машинного времени практически нет.

Вернемся к выражению (2.3.3) и перепишем его в векторной форме, для чего обозначим длины векторов  $s$ — $s_0$ , перпендикулярных к отражающим плоскостям, через  $|\mathbf{H}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ , считая, что индексы  $hkl$  не взаимно-простые числа и общий для них множитель—это порядок отражения. Векторное соотношение

$$s - s_0 = \mathbf{H}\tag{2.3.15}$$

называется интерференционным уравнением, которое может быть преобразовано в условия дифракции (2.1.14) и уравнение Вульфа—Брэгга (2.2.1). С точки зрения аналитической геометрии выражение (2.3.15)—уравнение сферы в векторной форме записи: вектор  $s_0$  фиксирует точку на поверхности сферы, вектор  $s$  является бегущим, причем векторы  $s$  и  $s_0$  имеют общее начало и одинаковые длины  $|s| = |s_0| = 1/\lambda$ . Сфера, описываемая уравнением (2.3.15), называется сферой отражения, или сферой Эвальда. Как только узел обратной решетки, характеризуемый вектором  $\mathbf{H}$ , попадает на поверхность сферы отражения, плоскость  $(hkl)$  заканчивает поворот в отражающее положение по отношению к первичному пучку  $s_0$  и дифрагированный луч идет по направлению вектора  $s$ .

Соотношения между параметрами элементарных ячеек прямой  
и обратной решеток кристаллов различных сингоний [19]

## Триклинная сингония

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}$$

$$b^* = \frac{r ac \sin \beta}{V}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$a^* = \frac{1}{a \sin \alpha^* \sin \gamma} = \frac{1}{a \sin \alpha \sin \gamma^*}$$

$$b^* = \frac{1}{b \sin \alpha^* \sin \gamma} = \frac{1}{b \sin \alpha \sin \gamma^*}$$

$$c^* = \frac{1}{c \sin \alpha^* \sin \beta} = \frac{1}{c \sin \alpha \sin \beta^*}$$

$$a^* : b^* : c^* = \frac{\sin \alpha}{a} : \frac{\sin \beta}{b} : \frac{\sin \gamma}{c}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$\frac{\sin \alpha^*}{\sin \alpha} = \frac{\sin \beta^*}{\sin \beta} = \frac{\sin \gamma^*}{\sin \gamma}$$

$$V^* = a^* b^* c^* (1 + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^*)^{1/2}$$

$$V^* = \frac{1}{V}$$

## Моноклинные сингония (с — ось 2)

$$a^* = \frac{bc}{V} = \frac{1}{a \sin \gamma}$$

$$b^* = \frac{ac}{V} = \frac{1}{b \sin \gamma}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V} = \frac{1}{c}$$

$$\gamma^* = 180^\circ - \gamma$$

$$V = abc \sin \gamma$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\xi^2} \left[ \frac{h^2}{(a/\sin \alpha)^2} + \frac{k^2}{(b/\sin \beta)^2} + \frac{l^2}{(c/\sin \gamma)^2} + 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 \frac{lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right],$$

$$\text{где } \xi^2 = 1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma.$$

## Ромбическая сингония

$$a^* = 1/a$$

$$b^* = 1/b$$

$$c^* = 1/c$$

$$V = abc$$

## Тетрагональная сингония

$$a^* = 1/a$$

$$c^* = 1/c$$

$$V = a^2c$$

## Ромбоэдрическая ячейка

$$a^* = \frac{1}{a} \left[ \frac{1 + \cos \alpha}{(1 - \cos \alpha)(1 + 2 \cos \alpha)} \right]^{1/2}$$

$$\cos \alpha^* = - \frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha}$$

## Гексагональная сингония

$$a^* = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{a}$$

$$c^* = \frac{1}{c}$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

## Кубическая сингония

$$a^* = 1/a$$

$$V = a^3$$

Примечание. Приведенные формулы выведены при условии  $|s_0| = |s| = 1/\lambda$ .

На рис. 13 изображено сечение сферы отражения плоскостью чертежа, в которой лежит один из слоев обратной решетки кристалла. Ось вращения кристалла перпендикулярна плоскости чертежа. Центр сферы отражения лежит в точке А. Рисунок демонстрирует возникновение одного отражения, однако часто одновременно возникают два и более отражений при синхронном пересечении сферы отражения несколькими узлами обратной решетки. Следует обратить внимание на то, что в выполненном построении обратной решетки и сферы отражения радиус сферы отражения — переменная величина, т. е. зависит от длины волны рентгеновских лучей  $|s| = |s_0| = 1/\lambda$ , а параметры обратной решетки постоянны и зависят только от параметров элементарной ячейки кристалла.

Если принять  $|s| = |s_0| = 1$  и тем самым фиксировать радиус сферы отражения для излучения с любой длиной волны, то размеры обратной решетки будут увеличиваться или уменьшаться прямо пропорционально длине волны рентгеновских лучей. Тогда

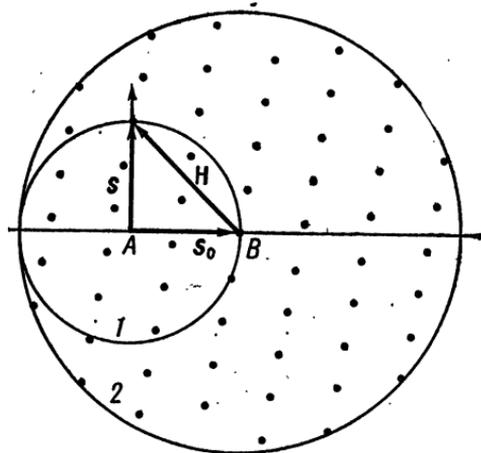


Рис. 13. Геометрическая интерпретация возникновения отражений с помощью обратной решетки, сферы отражения 1 и сферы ограничения 2

формулы табл. 1 можно использовать лишь после того, как правые части всех уравнений, определяющих линейные параметры обратной решетки, будут умножены на длину волны  $\lambda$ , а квадратичная форма и формулы объемов ячеек обратных решеток — на  $\lambda^2$  и  $\lambda^3$  соответственно. Соотношения между угловыми параметрами могут использоваться в приведенном виде.

Отметим некоторые особенности обратной решетки. Во-первых, обратная решетка всегда центросимметрична. Если отражение от плоскости  $(hkl)$  происходит под углом  $\theta$ , то от обратной стороны этой плоскости первичный луч отразился под тем же углом, так как межплоскостное расстояние, характеризующее отражающую плоскость, от поворота на  $180^\circ$  не меняется. Принято обозначать «обратную сторону» отражающей плоскости  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ , если противоположная ей сторона той же плоскости ранее была обозначена  $(hkl)$ .

Во-вторых, полезно ввести понятие сферы ограничения наряду с понятием сферы отражения. Центр сферы ограничения помещается в конце вектора  $s_0$  (центр сферы отражения находится в начале этого вектора). Радиус сферы ограничения принимается равным двум (у сферы отражения радиус равен единице). Смысл этого понятия заключается в следующем: все узлы обратной решетки, находящиеся за пределами сферы ограничения, не принимают участия в отражении, так как не пересекают сферу отражения. На рис. 13 центр сферы ограничения находится в точке  $B$ . Все узлы обратной решетки, находящиеся внутри сферы ограничения, образуют обратное изображение.

В-третьих, сингония обратной решетки всегда совпадает с сингонией кристалла. Это очень важно для определения сингонии кристалла по рентгendifракционным экспериментальным данным. В-четвертых, из условий (2.3.5) вытекает, что узлы обратной решетки располагаются слоями, перпендикулярными к ребрам элементарной ячейки кристаллической решетки. Три набора плоскостей, перпендикулярных трем осям элементарной ячейки, пересекаются друг с другом в узлах обратной решетки.

#### § 4. Рассеяние рентгеновских лучей «сложным» кристаллом. Структурная амплитуда

Откажемся от принятого ранее допущения о том, что в элементарной ячейке кристалла содержится только один атом. Оно было нужно для того, чтобы в выражении амплитуды дифрагированного кристаллом луча атомная амплитуда присутствовала в простейшем виде и можно было сосредоточиться на интерференционном факторе интенсивности, определяющем геометрию дифракционной картины. Закончив анализ интерференционного фактора, перейдем к другому важнейшему сомножителю в выражении интенсивности дифрагированного луча — структурному фактору.

Итак будем считать, что в элементарной ячейке кристалла имеется несколько атомов разных химических элементов, которые размещаются в разных частях элементарной ячейки. Назовем такой кристалл «сложным». Каждый атом в элементарной ячейке сложного кристалла образует со своими аналогами в других ячейках простую подрешетку, поэтому сложный кристалл можно представить в виде суммы определенного числа вставленных друг в друга простых подрешеток, одинаковых по своим геометрическим параметрам, и смещенных друг относительно друга. Если рентгеновский луч падает в направлении, не удовлетворяющем условиям дифракции (2.1.14) для одной из подрешеток, то в силу коллинеарности векторов всех подрешеток эти условия ни для одной из них не выполняются. Если же условия (2.1.14) выполняются, то для всех подрешеток сразу. Таким образом, направления дифрагированных лучей сложного кристалла остаются теми же, что и у простого кристалла.

Сложный кристалл не имеет дополнительных отражений по сравнению с простым кристаллом, но интенсивности отражений сложного и простого кристалла не совпадают. Строго говоря, в бесконечно малом объеме  $dV$  элементарной ячейки такого кристалла нужно считать электронную плотность  $\rho(\mathbf{r})$  отличной от нуля при любом  $\mathbf{r}$ , где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор из начала координат элементарной ячейки в любую точку ее объема. Иными словами, следует полагать, что электроны атомов распределены по всему объему элементарной ячейки, хотя это распределение неоднородно — электроны концентрируются у ядер атомов. Электронная плотность меньше в областях химических связей и еще меньше в остальных точках элементарной ячейки. Комплексная амплитуда волны, рассеиваемой бесконечно малым объемом элементарной ячейки  $dV$ , равна (по аналогии с (1.2.5)), при условии  $|\mathbf{s}| = |\mathbf{s}_0| = 1$

$$dE_{\text{э.я}} = E_{\text{эл}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}) dV, \quad (2.4.1)$$

а комплексная амплитуда волны, рассеиваемой всей элементарной ячейкой,

$$E_{\text{э.я}} = E_{\text{эл}} \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}) dV. \quad (2.4.2)$$

От выражения (2.4.2) можно перейти к соотношению  $E_{\text{э.я}}/E_{\text{эл}}$ , которое является комплексной амплитудой волны, дифрагированной одной элементарной ячейкой и выраженной в электронных единицах. Это соотношение называется структурной амплитудой, обозначается  $F(\mathbf{H})$  (или  $F(\mathbf{S})$ , если компоненты вектора  $\mathbf{S}$  могут принимать любые значения, а не только целочисленные, как в случае  $\mathbf{H}$ ) и имеет важное значение в структурном анализе. Таким образом, из (2.4.2) имеем

$$F(\mathbf{H}) = \frac{E_{\text{э.я}}}{E_{\text{эл}}} \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}) dV. \quad (2.4.3)$$

Эта формула применяется во многих теоретических исследованиях, так как для выражений такого вида существует хорошо разработанный математический аппарат. Однако для практических расчетов структурных амплитуд рассеяния рентгеновских лучей кристаллами конкретных химических веществ интегральная формула (2.4.3) неудобна. Поэтому пользуются другой формой записи того же уравнения, переход к которой становится возможным, если отказаться от первоначального представления о распределении электронов (пусть и неравномерном) по всему объему элементарной ячейки и предположить, что электроны полностью концентрируются вокруг ядер атомов и в результате кристалл рассматривается как совокупность дискретных атомов. Вся многолетняя практика рентгеноструктурного анализа подтверждает допустимость такого упрощения модели строения веществ для целей рентгенографической расшифровки кристаллических структур.

Используя приближение дискретных атомов, для электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  в элементарной ячейке можно записать следующее выражение:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (2.4.4)$$

где  $\rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  означает электронную плотность  $j$ -го атома, центр которого характеризуется радиусом-вектором  $\mathbf{r}_j$ . Подставляя (2.4.4) в (2.4.3), получим

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) dV_j. \quad (2.4.5)$$

В формуле (2.4.5) ввиду дискретности атомов использовано приближение, аналогичное (2.4.4), а именно  $V = \sum_{j=1}^N V_j$ , где  $V_j$  — объем, занятый  $j$ -м атомом в элементарной ячейке. Подставляя в (2.4.5)  $\mathbf{r} - \mathbf{r}_j = \mathbf{r}'$ , имеем

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} \rho(\mathbf{r}') \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}') dV_j \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_j). \quad (2.4.6)$$

И тогда, заменяя интеграл в (2.4.6) на  $f_j$ , получаем другую часто встречающуюся форму записи структурной амплитуды:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_j). \quad (2.4.7)$$

В этой формуле используются векторные соотношения, которые не всегда удобны для практических расчетов. Поэтому от векторов перейдем к координатной форме записи. Вектор  $\mathbf{r}_j$  в базисе

$\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  — векторы, задающие элементарную ячейку кристалла, может быть записан в виде

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}. \quad (2.4.8)$$

Так как  $\mathbf{r}_j$  задает положение центров атомов, то  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  есть координаты  $j$ -го атома в базисе  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Вектор  $\mathbf{H}$ , как показано выше, направлен из начала координат обратной решетки в узел обратной решетки с индексами  $(hkl)$ , где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  — любые целые числа, причем обратная решетка задается другим базисом —  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , который с векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  связан соотношениями (2.3.5) и (2.3.6).

Тогда при  $|\mathbf{s}| = |\mathbf{s}_0| = 1$

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2.4.9)$$

и начальная фаза дифрагированного луча в выражении (2.4.7) с учетом (2.3.6) преобразуется к виду

$$\mathbf{H}\mathbf{r}_j = hx_j + ky_j + lz_j. \quad (2.4.10)$$

В итоге получаем

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (2.4.11)$$

При переходе от амплитуды рентгеновского излучения к его интенсивности величина амплитуды умножается на комплексно-сопряженную величину. В результате получается множитель, называемый структурным фактором. Объединяя уравнения (1.1.10) и (2.4.11), а также учитывая, что множитель  $|\Phi|^2$  (2.1.10) при соблюдении условий (2.1.13) обращается в  $N^2$ , получаем выражение для интенсивности рентгеновского луча, рассеиваемого кристаллом:

$$I(\mathbf{H}) = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{P}{R^2} N^2 |F(\mathbf{H})|^2, \quad (2.4.12)$$

где через  $P$  обозначен поляризационный фактор, определяемый уравнением (1.1.11). Структурный фактор в уравнении (2.4.12) является тем сомножителем, который содержит всю информацию о расположении атомов внутри элементарной ячейки кристалла.

## § 5. Интегральная интенсивность дифрагированных лучей. Фактор Лоренца

На протяжении всех предыдущих параграфов этой темы использовалась упрощенная картина дифракции рентгеновских лучей на кристалле. Подразумевалось, что

1) кристалл имеет

— большие размеры,

— идеальное строение, т. е. кристалл состоит из одного

блока, кристаллическая решетка которого не имеет нарушений;

- 2) рентгеновские лучи в пучке
  - строго параллельны,
  - строго монохроматичны.

На самом же деле обычно используемые в рентгеноструктурном анализе монокристаллы имеют размеры 0,1—0,5 мм, и, как правило, кристалл стараются выбрать малых размеров для уменьшения поглощения рентгеновских лучей исследуемым кристал-

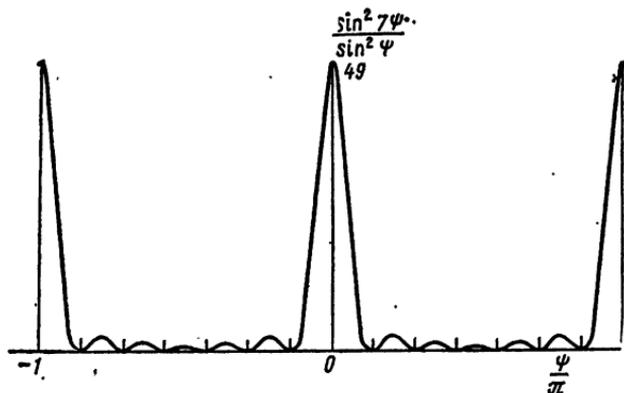


Рис. 14. График функции  $(\sin^2 7\psi)/(\sin^2 \psi)$  от  $\psi/\pi$

лом. Кроме того, реальные кристаллы имеют мозаичное строение, т. е. каждый монокристалл состоит из мелких блоков, слегка разориентированных друг относительно друга. Условия дифракции выполняются для каждого блока в отдельности, т. е. блоки рассеивают рентгеновское излучение независимо. Интервал мозаичности обычно не превосходит одного градуса.

Рентгеновские лучи в падающем пучке не строго параллельны. Любой, даже самый длинный и тонкий, коллиматор не может полностью устранить расходимость лучей, полученных в рентгеновской трубке. Более высокой является коллинеарность лучей в пучке синхротронного излучения, но и там имеется определенная расходимость пучка.

Наконец, рентгеновские лучи даже после отражения от монохроматора нельзя считать строго монохроматичными. Они почти всегда состоят из дублета  $K_{\alpha_1, \alpha_2}$ .

Посмотрим, как изменяется идеальная дифракционная картина при переходе к реальным условиям эксперимента. Сначала откажемся от предположения о больших размерах кристалла, оставив в силе все остальные допущения. Оказывается, чем меньше размеры кристалла, тем больший объем имеют узлы обратной решетки. (Узлы обратной решетки были бы точками в том случае, если бы кристалл был бесконечным.) Чтобы показать это, вновь обратимся к формуле интерференционного фактора (2.1.10). Каждый из трех сомножителей в уравнении (2.1.10)

является функцией, имеющей главные максимумы (рис. 14) в точках, определяемых уравнениями (2.1.13), причем каждый из этих максимумов имеет конечную ширину, равную расстоянию между двумя минимумами, примыкающими к главному максимуму. Координаты этих минимумов на оси абсцисс определяются соотношениями:

$$\Psi_1 = h\pi \pm \frac{1}{N_1}, \quad \Psi_2 = k\pi \pm \frac{1}{N_2}, \quad \Psi_3 = l\pi \pm \frac{1}{N_3}. \quad (2.5.1)$$

Следовательно, узел обратной решетки имеет форму параллелепипеда с длинами ребер:

$$\Delta\Psi_1 = 2/N_1, \quad \Delta\Psi_2 = 2/N_2, \quad \Delta\Psi_3 = 2/N_3. \quad (2.5.2)$$

Линейные размеры узла обратной решетки  $\Delta\Psi_1$ ,  $\Delta\Psi_2$  и  $\Delta\Psi_3$  выражены здесь в долях ячейки обратной решетки  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ , а в единицах длины обратного пространства они будут иметь значения:

$$\begin{aligned} \Delta x^* &= \Delta\Psi_1 a^* = (2/N_1)a^*, & \Delta y^* &= \Delta\Psi_2 b^* = (2/N_2)b^*, \\ \Delta z^* &= \Delta\Psi_3 c^* = (2/N_3)c^*. \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

Тогда объем узла обратной решетки

$$\Delta V^* = \Delta x^* [\Delta y^* \Delta z^*] = \frac{8}{N_1 N_2 N_3} V^* = \frac{8}{N} V^*, \quad (2.5.4)$$

где  $V^* = a^* [b^* c^*]$  — объем элементарной ячейки обратной решетки;  $N$  — количество элементарных ячеек в кристалле.

В силу соотношения объемов ячеек кристаллической и обратной решеток  $V^* = \lambda^3/V$  (при условии  $|s| = |s_0| = 1$ ,  $V$  — объем элементарной ячейки кристаллической решетки) получаем

$$\Delta V^* = \frac{8\lambda^3}{NV} = \frac{8\lambda^3}{V_{кр}}, \quad (2.5.5)$$

где  $V_{кр}$  — объем кристалла.

Положение центра объема узла обратной решетки определяется уравнением (2.4.9). Любая другая точка узла обратной решетки должна быть задана тем же уравнением, но с нецелочисленными  $h$ ,  $k$  и  $l$ . Однако, по традиции, индексы отражений плоскостей и т. п. всегда принимаются равными целым числам. Поэтому  $h$ ,  $k$  и  $l$  заменим коэффициентами  $\xi$ ,  $\eta$  и  $\zeta$ , которые могут принимать дробные значения, близкие к  $h$ ,  $k$  и  $l$  соответственно. Введя обозначения

$$\Psi_1 = \xi\pi, \quad \Psi_2 = \eta\pi, \quad \Psi_3 = \zeta\pi \quad (2.5.6)$$

и подставив (2.5.6) в (2.1.10), получим

$$|\Phi|^2 = \frac{\sin^2(\pi N_1 \xi)}{\sin^2(\pi \xi)} \frac{\sin^2(\pi N_2 \eta)}{\sin^2(\pi \eta)} \frac{\sin^2(\pi N_3 \zeta)}{\sin^2(\pi \zeta)}. \quad (2.5.7)$$

Итак, величина интенсивности рентгеновского луча, отраженного плоскостью  $(hkl)$  кристалла конечных размеров, определяется

выражением (2.4.12), в котором множитель  $N^2$  заменен на интерференционный фактор (2.5.7):

$$I(\mathbf{S}) = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{P}{R^2} |\Phi|^2 |F(\mathbf{S})|^2. \quad (2.5.8)^1$$

Рассмотрим более подробно зависимость формы узлов обратной решетки от формы монокристаллического (идеального) кристалла. Определить влияние огранки кристалла на форму узлов обратной решетки можно довольно просто, если рассмотреть функцию формы  $\Phi(\mathbf{r})$ . Она определяется следующим образом:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{внутри кристалла} \\ 0 & \text{вне кристалла} \end{cases} \quad (2.5.9)$$

Как видно из (2.5.9), функция  $\Phi(\mathbf{r})$  из бесконечного кристалла, характеризующегося распределением электронной плотности  $\rho_\infty(\mathbf{r})$ , выделяет функцию  $\rho_{\text{кр}}(\mathbf{r})$ , определяющую кристалл конечных размеров и заданной формы

$$\rho_{\text{кр}}(\mathbf{r}) = \rho_\infty(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}). \quad (2.5.10)$$

Фурье-преобразование  $\rho_{\text{кр}}(\mathbf{r})$  дает структурную амплитуду  $F_{\text{кр}}(\mathbf{S})$  рассеяния (отнесенную к одной элементарной ячейке) кристалла заданной формы:

$$F_{\text{кр}}(\mathbf{S}) = \int_V \rho_{\text{кр}}(\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV \quad (2.5.11)$$

и, следовательно, описывает распределение величины  $F_{\text{кр}}$  в зависимости от вектора  $\mathbf{S}$ , т. е. также характеризует форму и объем узлов обратной решетки. Таким образом, для определения влияния габитуса кристалла на форму узлов обратной решетки необходимо выполнить фурье-преобразование правой части (2.5.10). Обозначим через  $D(\mathbf{S})$  интеграл Фурье от функции формы кристалла  $\Phi(\mathbf{r})$ :

$$D(\mathbf{S}) = \int_{V_{\text{кр}}} \Phi(\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV = \int_{V_{\text{кр}}} \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV. \quad (2.5.12)$$

Интегрирование в (2.5.12) ведется по всему объему кристалла  $V_{\text{кр}}$ . Так как фурье-преобразование от произведения двух функций выражается через свёртку их фурье-трансформант<sup>2</sup>, то из

<sup>1</sup> Здесь для вектора обратной решетки использовано обозначение  $\mathbf{S}$ , а не  $\mathbf{H}$ , как ранее, для того чтобы еще раз подчеркнуть, что компоненты вектора  $\mathbf{S}$  могут принимать не только целочисленные значения, как в случае  $\mathbf{H}$ , но и дробные

$$\mathbf{S} = \xi\mathbf{a}^* + \eta\mathbf{b}^* + \zeta\mathbf{c}^*, \quad \mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*.$$

<sup>2</sup> Понятие «свёртка двух функций» часто используется в теории дифракции, поэтому знакомство с ним необходимо для студента, изучающего структурный анализ. В качестве пособия можно рекомендовать книгу [20], где рассмотрены основные свойства свертки и некоторые их приложения в структурном анализе кристаллов.

(2.5.10) и (2.5.11) следует

$$F_{\text{кр}}(\mathbf{S}) = F_{\infty}(\mathbf{S}) * D(\mathbf{S}), \quad (2.5.13)$$

где  $F_{\infty}(\mathbf{S})$  — структурная амплитуда рассеяния бесконечным кристаллом, а символ  $*$  обозначает свертку двух функций. Распишем подробнее свертку функций  $F_{\infty}(\mathbf{S})$  и  $D(\mathbf{S})$ . Так как ранее было указано, что в случае бесконечного кристалла узлы обратной решетки являются точечными, т. е.  $F_{\infty}(\mathbf{S}) = F_{\infty}(\mathbf{H})$ , то можно записать

$$F_{\text{кр}}(\mathbf{S}) = \int_{v^*} F_{\infty}(\mathbf{H}) D(\mathbf{S} - \mathbf{H}) d\mathbf{v}^*. \quad (2.5.14)$$

Здесь интегрирование охватывает всю область обратного пространства  $v^*$ . Интеграл (2.5.14) по области  $v^*$  можно разбить на сумму интегралов по отдельным узлам, характеризующимся вектором обратной решетки  $\mathbf{H}$ ; в свою очередь благодаря точечному объему отдельного узла интеграл по нему просто равен подынтегральной функции, т. е.  $F_{\infty}(\mathbf{H}) D(\mathbf{S} - \mathbf{H})$ .

В результате для  $F_{\text{кр}}(\mathbf{S})$  получим

$$F_{\text{кр}}(\mathbf{S}) = \sum_{hkl} F(hkl) D(\mathbf{S} - \mathbf{H}), \quad (2.5.15)$$

т. е. форма узла обратной решетки для кристалла конечных размеров описывается функцией  $D(\mathbf{S} - \mathbf{H})$  (и поэтому зависит от габитуса кристалла), а его «вес» определяется значениями  $F(hkl)$ . Так как функция  $D(\mathbf{S} - \mathbf{H})$  при  $\mathbf{S} = \mathbf{H}$  равна объему кристалла  $V_{\text{кр}}$  и, следовательно, не зависит от  $\mathbf{H}$ , то распределение  $D(\mathbf{S})$  одинаково для всех узлов  $hkl$  обратной решетки, в том числе и для нулевого<sup>1</sup>. Рассмотрим влияние внешней огранки кристалла на форму узлов обратной решетки в том случае, если кристалл представляет собой параллелепипед с линейными размерами ребер, равными  $A_1, A_2, A_3$ . Тогда функция  $D(\mathbf{S} - \mathbf{H})$ , описывающая форму узлов обратной решетки, для  $\mathbf{H} = 0$  равна

$$\begin{aligned} D(\mathbf{S}) &= \int_{-A_1/2}^{A_1/2} \int_{-A_2/2}^{A_2/2} \int_{-A_3/2}^{A_3/2} \exp[i2\pi(\xi x + \eta y + \zeta z)] dx dy dz = \\ &= \frac{\sin \pi A_1 \xi}{\pi \xi} \frac{\sin \pi A_2 \eta}{\pi \eta} \frac{\sin \pi A_3 \zeta}{\pi \zeta}, \end{aligned} \quad (2.5.16)$$

где  $\xi, \eta$  и  $\zeta$  — компоненты вектора  $\mathbf{S}$ . Функция  $(\sin \pi A_1 \xi)/\pi \xi$  встречается в теории дифракции, ее график изображен на рис. 15 (см., например, книгу [1]).

Как видно из рис. 15, график функции  $(\sin \pi A_1 \xi)/\pi \xi$  представляет собой затухающую косинусоидальную кривую с главным

<sup>1</sup> Еще раз подчеркнем, что сейчас рассматривается идеальный кристалл конечных размеров, влияние других факторов — мозаичности, конечности интервала  $\Delta\lambda$  и неколлинеарности первичного пучка на форму узлов обратной решетки — будет учтено ниже.

максимумом (при  $\xi=0$ ), значительно превосходящим остальные побочные экстремумы (функция в первом побочном минимуме равна  $-\frac{A_1}{1,5\pi}$ ). Так как интенсивность дифракционной картины определяется квадратом модуля интерференционной функции Лауэ (2.1.6), то можно считать, что линейный размер узла обратной решетки в направлении  $\mathbf{S}=\xi\mathbf{a}^*$  определяется шириной главного максимума, т. е. равен  $2/A_1$ . Таким образом, в случае конечного кристалла, имеющего форму параллелепипеда, с линейными размерами ребер, равными  $A_1, A_2$  и  $A_3$ , узлы обратной решетки представляют собой также параллелепипеды, но с линейными размерами ребер, равными  $2/A_1, 2/A_2$  и  $2/A_3$ ; аналогичный результат был получен ранее при анализе интерференционной функции Лауэ для кристаллов той же формы. Как видно из (2.5.16), при неограниченном возрастании линейных размеров образца получают точечные узлы обратной решетки, характерные для бесконечного идеального кристалла.

Для образца, имеющего форму сферы, радиуса  $R$ , как обычно, удобно перейти к сферическим координатам, в результате чего для  $D(\mathbf{S})$  имеем

$$D(\mathbf{S}) = \int_0^R \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp(i2\pi|\mathbf{S}||\mathbf{r}|\cos\theta') r^2 \sin\theta' dr d\theta' d\varphi. \quad (2.5.17)$$

Рассуждая, как и в ранее подробно разобранный вывод атомной амплитуды  $f(\mathbf{S})$  для сферически-симметричной электронной плотности  $\rho(r)$  (здесь  $\rho(r)=1$ ), получаем

$$D(\mathbf{S}) = 4\pi \int_0^R r^2 \frac{\sin\mu r}{\mu r} dr, \quad \mu = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = 2\pi|\mathbf{S}|. \quad (2.5.18)$$

Последний интеграл легко берется по частям [21]. Обозначим  $x=\mu r$ , тогда можно записать

$$\begin{aligned} D(\mathbf{S}) &= \frac{4\pi}{\mu^3} \int_0^{\mu R} x \sin x dx = \frac{4\pi}{\mu^3} \left[ \sin x \Big|_0^{\mu R} - x \cos x \Big|_0^{\mu R} \right] = \\ &= \frac{4\pi R^3}{3} \frac{3(\sin \mu R - \mu R \cos \mu R)}{(\mu R)^3} = \frac{4}{3} \pi R^3 \Phi(\mu R). \end{aligned} \quad (2.5.19)$$

Здесь множитель  $4\pi R^3/3$  обозначает объем кристалла, а функция  $\Phi(\mu R)$  часто используется в теории дифракции, ее график изображен на рис. 16. Как и ранее, без большой ошибки можно считать, что «ширина» узла обратной решетки определяется шириной главного максимума. Как видно из графика, первый раз функция  $\Phi(\mu R)$  обращается в ноль при  $\mu R \approx 4,5$ , т. е. протяженность узла обратной решетки  $S \approx 4,5/(2\pi R) \approx 1/(1,4 R)$ . Таким образом, сферическому кристаллу с радиусом  $R$  соответствует сферическая форма узлов обратной решетки с радиусом  $\sim 1/(1,4 R)$ .

Бесконечное увеличение радиуса сферического кристалла приводит к точечной форме узлов обратной решетки, характерной для бесконечного кристалла. Указанным выше путем можно в принципе проследить влияние любого внешнего габитуса кристалла на форму узлов обратной решетки.

Однако делать вывод о форме пятен на рентгенограммах из этих заключений преждевременно, так как надо еще учесть из-

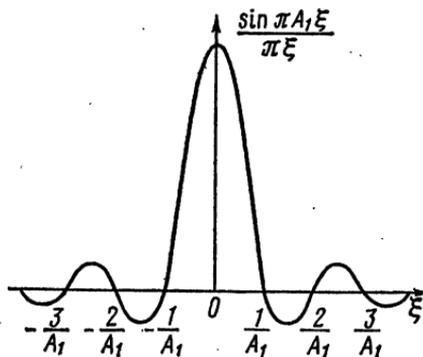


Рис. 15. График функции  $(\sin \pi A_1 \xi) / (\pi \xi)$  в зависимости от  $\xi$

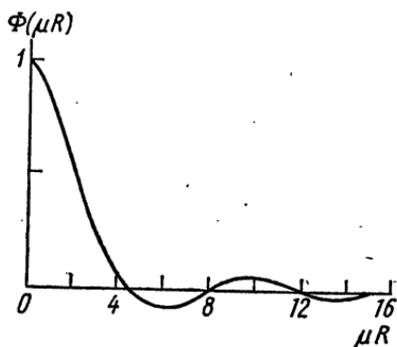


Рис. 16. График функции  $\Phi(\mu R)$  от  $\mu R$

менения в дифракционной картине при отказе от идеального строения всего кристалла в целом.

Именно то обстоятельство, что узлы обратной решетки имеют вполне определенный объем и форму, влечет за собой важные изменения в дифракционной картине, которая получается при использовании точечных узлов обратной решетки. Рассмотрим пересечение сферы отражения узлами обратной решетки конечных размеров под малыми и большими углами  $\theta$  (рис. 17) при вращении обратной решетки вокруг оси, проходящей через точку  $O$  перпендикулярно плоскости чертежа. Как только узел обратной решетки коснется сферы отражения, возникает отражение в направлении от центра сферы отражения к точке касания. Отражение наблюдается до тех пор, пока узел отражения пересекает сферу отражения любой своей частью.

В отличие от точечного приближения узел обратной решетки с конечным объемом пересекает сферу отра-

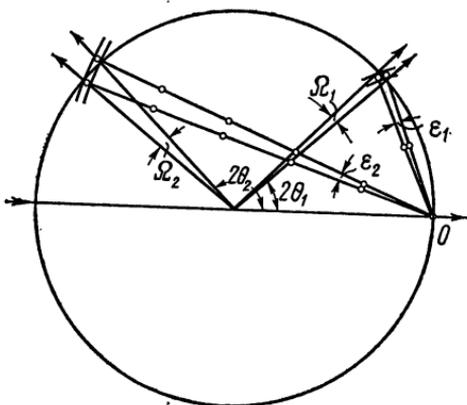


Рис. 17. Влияние величины угла отражения на угол вращения кристалла  $\varepsilon$  и угол рассеяния отраженных лучей  $\Omega$

жения в некотором диапазоне углов поворота кристалла вокруг оси вращения. От величины объема и формы узла обратной решетки, а также от величины угла  $\theta$  зависит величина угла поворота кристалла, при котором узел обратной решетки пересекает сферу отражения какой-либо своей частью. С ростом угла  $\theta$  увеличивается диапазон углов  $\epsilon$ , в котором кристалл находится в отражающем положении. При малых углах  $\theta$  узел обратной решетки пересекает поверхность сферы отражения приблизительно вдоль ее радиуса, а при больших углах  $\theta$  траектория движения узла обратной решетки сближается с касательной к поверхности сферы отражения. В силу этих отличий длина следа на сфере отражения от пересечения с узлом обратной решетки увеличивается с ростом угла отражения. Это означает, что возрастает диапазон углов, в котором, распространяются отраженные кристаллом лучи ( $\Omega$ ): на рис. 17  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  и  $\Omega_1 < \Omega_2$ .

Из сказанного вытекают два вывода. Во-первых, для получения пучка лучей, отраженных всем объемом кристалла, необходимо повернуть кристалл на некоторый малый угол  $\epsilon$ , причем величина поворота зависит от ряда факторов, в том числе и от величины угла отражения  $\theta$ . Отраженные лучи рассеиваются кристаллом в некотором диапазоне углов  $\Omega$ , величина которого также зависит от угла  $\theta$ . Во-вторых, интенсивность отраженного луча, распространяющегося вдоль радиуса сферы отражения, проходящего через точку пересечения сферы отражения с центром объема узла обратной решетки, максимальна, но составляет часть от общего потока излучения рассеянного данной плоскостью ( $hkl$ ) кристалла. Суммарную интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных плоскостью ( $hkl$ ) в диапазоне углов  $\Omega$ , принято называть интегральной. Ее величина зависит от угла отражения  $\theta$ . Выявим характер этой зависимости. Для этого используем способ, который предложил Джеймс, и определим интенсивность луча, отраженного кристаллом конечных размеров, купающимся в пучке рентгеновских лучей.

На рисунке 18, *a* изображена четверть сферы отражения. Будем считать  $|s_0| = |s| = 1$  и примем радиус сферы отражения за единицу масштаба, причем положим, что она в реальном пространстве равна расстоянию от кристалла до точки наблюдения, которое выше обозначалось  $R$ , тогда  $OC = OM'' = R = 1$ . Окружность с центром в точке  $M$  схематически изображает контуры объема узла обратной решетки. Дифрагированные лучи идут в любом направлении, соответствующем пересечению по линии  $D M' M'' E$  сферы отражения с объемом узла обратной решетки. Обозначим одно из таких направлений линией  $OM'$ , а бесконечно малый телесный угол, осью которого является линия  $OM'$ , обозначим  $d\Omega$ . Тогда площадь, вырезанная телесным углом  $d\Omega$  на сфере отражения вокруг точки  $M'$ , равна  $R^2 d\Omega$ , где  $R = OM' = OM'' = OC = 1$ , а поток излучения, рассеянного внутри угла  $d\Omega$ , будет равен  $I R^2 d\Omega$ , где  $I$  — интенсивность, определяемая уравнением (2.5.8). Следовательно, полная энергия излучения,

рассеянного внутри угла, определяемого пересечением сферы отражения с объемом узла обратной решетки, равна  $\int IR^2 d\Omega$ . В силу того что радиус узла обратной решетки много меньше, чем радиус сферы отражения, заменим сферическую поверхность на пересечении сферы отражения с объемом узла обратной решетки плоскостью, перпендикулярной к радиусу  $OM$ . Обозначим прямо-

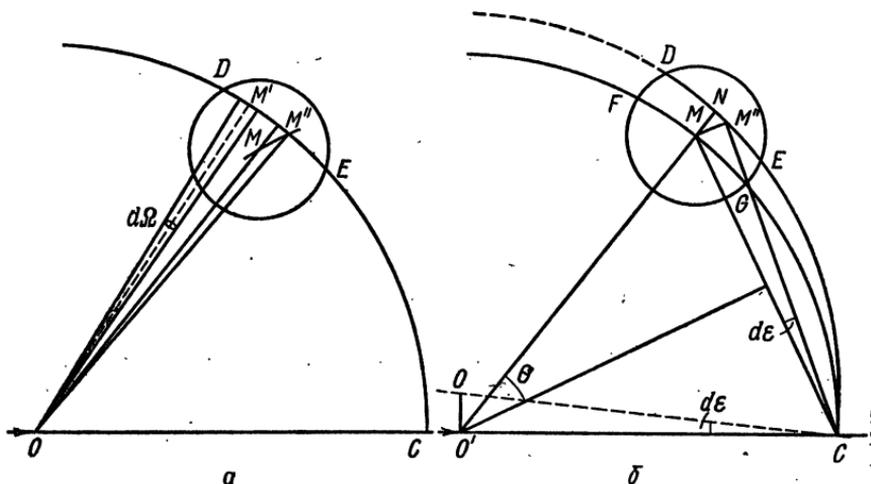


Рис. 18. К выводу формулы интегральной интенсивности: *a* — схема хода лучей до поворота кристалла; *b* — после поворота (на рисунке выбраны произвольные пропорции в целях наибольшей наглядности)

угольные координаты точки  $M'$  через  $x$  и  $y$ , а сечение телесного угла  $d\Omega$  с плоскостью аппроксимируем прямоугольником  $dx dy$ . Тогда  $d\Omega = dx dy / (OM')^2 = dx dy$  и

$$\int IR^2 d\Omega = R^2 \int dx dy = I'. \quad (2.5.20)$$

Теперь повернем кристалл по часовой стрелке на бесконечно малый угол  $d\epsilon$ . Рассмотренное нами сечение узла обратной решетки сферой отражения займет новое положение, обозначенное на рис. 18, *b* дугой  $DNM''E$ , а на сферу отражения выдвинется другое сечение узла обратной решетки, обозначенное  $FM'MG$ . Проведем дополнительное построение. Дугу  $DNM''E$  проведем до пересечения с точкой  $C$  и отметим ее центр точкой  $O$ . Рентгеновские лучи распространяются вдоль линии  $O'C$ , поэтому в точке  $O'$  находится центр сферы отражения. Угол поворота кристалла  $d\epsilon$  взят бесконечно малым, поэтому треугольник  $OO'C$ , хотя и является равнобедренным, можно считать почти прямоугольным. То же самое можно сказать и о треугольнике  $MM''C$ . Вследствие малости угла  $d\epsilon$  дуги  $CM$  и  $CM''$  можно считать практически концентрическими в той их части, где они пересекают узел обратной решетки конечного объема. Рассмотрим теперь треугольник  $SMM''$ . Сторона  $SM$  этого треугольника равна  $|s - s_0|$ , а  $MM'' = CM \sin d\epsilon \approx |s - s_0| d\epsilon$ . В треугольнике  $MNM''$  угол  $NMM''$  можно считать равным  $\theta$ , а  $MNM''$  — прямым. Отсюда  $MN =$

$= MM'' \cos \theta = |s - s_0| d\varepsilon \cos \theta$ . Примем направление  $OM$  за ось  $Z$  ортогональной системы координат. Тогда  $MN = dz$ . Следовательно,

$$d\varepsilon = \frac{dz}{|s - s_0| \cos \theta}. \quad (2.5.21)$$

Интегральная интенсивность отражения  $E(\mathbf{H})$  равна сумме отражений при всех возможных положениях кристалла по отношению к падающему пучку:

$$E(\mathbf{H}) = \int I' d\varepsilon. \quad (2.5.22)$$

С учетом (1.2.14) и (2.5.20) имеем

$$E(\mathbf{H}) = \frac{R^2}{\sin 2\theta} \int I dx dy dz. \quad (2.5.23)$$

Объединяя (2.5.23) с уравнением (2.5.8) и считая, что величина  $|F(\mathbf{H})|^2$  в пределах узла обратной решетки практически постоянна, получаем

$$E(\mathbf{H}) = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 P |F(\mathbf{H})|^2 \frac{1}{\sin 2\theta} \int |\Phi|^2 dx dy dz. \quad (2.5.24)$$

Интеграл в правой части уравнения (2.5.24) надо брать по всему объему узла обратной решетки. Заменим элементарный объем  $dx dy dz$  на элементарный объем обратного пространства, выраженный в долях объема элементарной ячейки кристалла

$$dx dy dz = V^* d\xi d\eta d\zeta = \frac{\lambda^3}{V} d\xi d\eta d\zeta,$$

где коэффициент  $\lambda^3$  вводится потому, что радиус сферы отражения выбран равным единице.

Тогда для кристалла, имеющего форму параллелепипеда, интеграл в правой части уравнения (2.5.24) распадается в соответствии с формулой (2.5.7) на произведение трех интегралов вида

$$K = \frac{1}{\pi} \int \frac{\sin^2(N_1 \pi \xi)}{\sin^2(\pi \xi)} d(\pi \xi). \quad (2.5.25)$$

Так как  $N_1$  для реальных кристаллов велико, то линейные размеры узла обратной решетки очень малы —  $2/N_1$ , а следовательно, мало значение произведения  $\pi \xi$ . По этой причине можно заменить в знаменателе уравнения (2.5.25)  $\sin^2(\pi \xi)$  на  $(\pi \xi)^2$ . Такая замена означает ликвидацию всех главных максимумов подынтегрального выражения в (2.5.25) кроме рассматриваемого, что позволяет заменить пределы интегрирования в уравнении (2.5.25) с  $\pm 1/N_1$  на  $\pm \infty$ . Эти преобразования приводят к табличному интегралу

$$K = \frac{N_1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(N_1 \pi \xi)}{(N_1 \pi \xi)^2} d(N_1 \pi \xi) = N_1, \quad (2.5.26)$$

откуда

$$\int |\Phi|^2 dx dy dz = \frac{\lambda^3 N_1 N_2 N_3}{V} = \frac{\lambda^3 V_{\text{кр}}}{V^2}, \quad (2.5.27)$$

и в целом

$$E(\mathbf{H}) = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) P \lambda^3 |F(\mathbf{H})|^2 \frac{V_{\text{кр}}}{V^2} \frac{1}{|\sin 2\theta|}, \quad (2.5.28)$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки кристалла, а  $V_{\text{кр}}$  — объем кристалла.

Таким образом, интегральная интенсивность отражения от кристалла конечных размеров определяется формулой (2.5.28), но при условии, что кристалл находится в монохроматическом пучке и все точки объема каждого узла обратной решетки выводятся на сферу отражения вращением кристалла с некоторой постоянной скоростью.

Последний множитель в уравнении (2.5.28) возникает при переходе от максимальной к интегральной интенсивности и описывает обсуждавшуюся выше зависимость величины интегральной интенсивности от угла отражения  $\theta$ . Он называется фактором интегральности, или фактором Лоренца, и обозначается буквой  $L$ . В ходе вывода уравнения (2.5.28) все преобразования выполнялись в предположении, что падающий и отраженные лучи лежат в экваториальной плоскости, т. е. плоскости, проходящей перпендикулярно оси вращения кристалла через центр сферы отражения (см. рис. 18, *a* и *б*: вектор обратной решетки  $SM$  вращается в плоскости чертежа и в той же плоскости находятся центр сферы отражения  $O$ , падающий и отраженный лучи —  $OS$  и  $OM$  соответственно). Именно в силу этого предположения последний множитель имеет значение  $1/\sin 2\theta$ . Если бы взаимное расположение рентгеновских лучей оси вращения кристалла было иное, то на месте множителя  $1/\sin 2\theta$  в уравнении (2.5.28) стояло бы другое выражение.

Найдем уравнение в общем виде, определяющее величину фактора Лоренца для вращающегося с постоянной угловой скоростью кристалла. Прежде всего выясним физический смысл фактора Лоренца. Знаменатель в формуле

$$L = 1/\sin 2\theta \quad (2.5.29)$$

с учетом выражения (1.2.14) примет вид

$$L = \frac{1}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| \cos \theta}. \quad (2.5.30)$$

Умножим и разделим правую часть уравнения (2.5.30) на скалярную величину  $\omega$  — угловую скорость вращения кристалла. Произведение угловой скорости вращения на модуль радиуса-вектора  $\omega|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|$ , как известно из классической механики, равно модулю линейной скорости конца радиуса-вектора, т. е. узла обрат-

ной решетки, определяемого вектором  $s-s_0$ ,

$$\omega|s-s_0|=|v|. \quad (2.5.31)$$

Учитывая, что произведение  $|v|\cos\theta$  (рис. 19) равно нормальной составляющей линейной скорости узла обратной решетки  $|v_n|$ , находим, что фактор Лоренца

$$L = \frac{\omega}{|v_n|} \quad (2.5.32)$$

обратно пропорционален линейной скорости пересечения сферы отражения узлом обратной решетки вдоль радиуса сферы отражения. Коэффициентом пропорциональности является угловая скорость кристалла, которую можно принять равной единице,

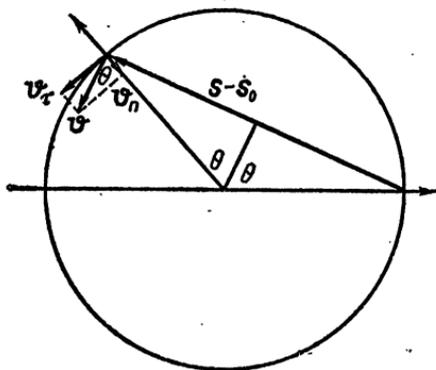


Рис. 19. Расположение вектора скорости узла обратной решетки при его вращении в экваториальной плоскости

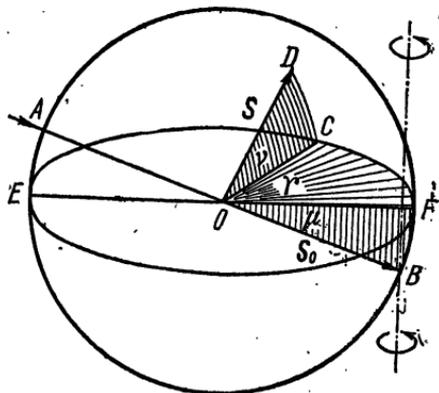


Рис. 20. Обозначения углов, образуемых направлениями падающего и отраженного лучей с экваториальной плоскостью сферы отражения

так как интерес представляет не абсолютная величина  $L$ , а ее изменение при изменении угла отражения  $\theta$ . Окончательно получаем

$$L = \frac{1}{|v_n|}. \quad (2.5.33)$$

Рассмотрим ход рентгеновских лучей при отражении от кристалла, ось вращения которого ориентирована относительно падающих лучей произвольно (рис. 20). Обозначим направление падающего луча линией  $AB$ , проекцию этого направления на экваториальную плоскость —  $EF$ , направление дифрагированного луча —  $OD$  и проекцию  $OD$  на экваториальную плоскость —  $OC$ .

В рентгеноструктурном анализе приняты следующие обозначения: угол  $AOE=BOF$  —  $\mu$ , угол  $COD$  —  $\nu$ , угол  $COF$  —  $\gamma$ , а угол  $BOD$  —  $2\theta$ . В общем случае  $\mu \neq 0$ ,  $\nu \neq 0$ ,  $\mu \neq \nu$ ,  $\gamma \neq 0$ .

Допустим, что кристалл вращается вокруг одного из ребер элементарной ячейки кристаллической решетки, совмещенной с линией  $BB'$  (рис. 21). Тогда слои обратной решетки, перпен-

дикулярные оси вращения кристалла, пересекают сферу отражения по окружностям, плоскости которых параллельны экваториальной плоскости. Выделим одну из таких окружностей с центром в точке  $O'$ . Точку пересечения плоскости, проходящей через эту окружность, с осью вращения обозначим  $B'$ . Будем считать,

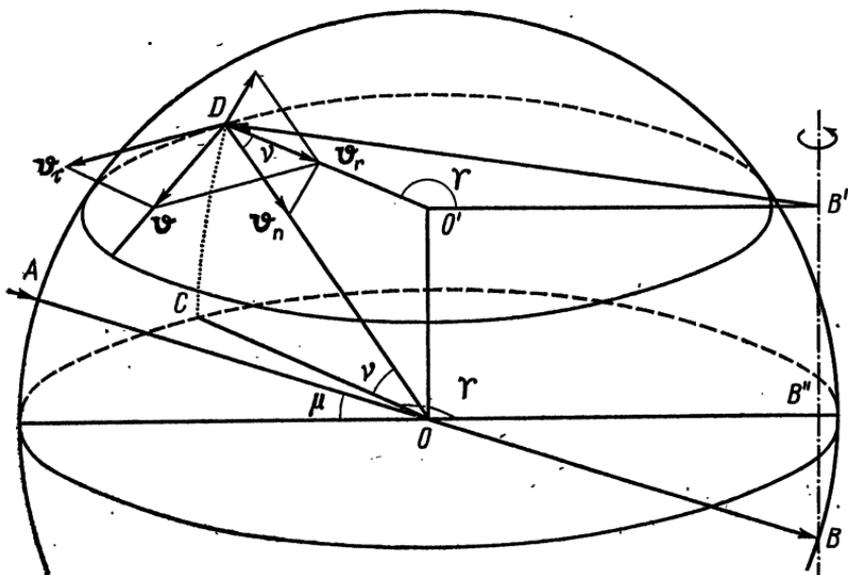


Рис. 21. К выводу фактора Лоренца для общего случая дифракции рентгеновских лучей на вращающемся кристалле

что один из узлов обратной решетки пересекает сферу отражения в точке  $D$ . Вектор обратной решетки  $\mathbf{BD}$  разложим на две взаимно перпендикулярные компоненты  $\mathbf{BB}'$  и  $\mathbf{B'D}$ .

Определим проекцию вектора линейной скорости  $\mathbf{v}$  движения узла обратной решетки  $D$  на радиус сферы отражения  $DO$ . Для этого разложим вектор  $\mathbf{v}$  на составляющие  $\mathbf{v}_r$  и  $\mathbf{v}_n$ , лежащие в плоскости круга с центром в точке  $O'$ , а затем вектор  $\mathbf{v}_r$  вновь разложим на составляющие, одна из которых —  $\mathbf{v}_n$  — и есть искомая проекция (плоскость, проходящая через концы векторов  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{v}_r$  и  $\mathbf{v}_n$ , перпендикулярна прямой  $DO$ ).

Рассмотрим треугольник  $B'DO'$ . Прямая  $B'D$  является радиусом-вектором для точки  $D$ , вращающимся вокруг оси  $BB'$ . Следовательно, вектор  $\mathbf{v}$  перпендикулярен вектору  $\mathbf{B'D}$ . Если обозначить угол между векторами  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}_r$  через  $\delta$ , то угол  $B'DO'$  окажется равным  $\frac{\pi}{2} - \delta$ . Отрезок  $OB$  по построению равен  $|s_0| = 1$ , а следовательно,  $OB'' = BO' = \cos \mu$ . Из треугольника  $B'DO'$  следует, что

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \left( \frac{\pi}{2} - \delta \right)} = \frac{|B'D|}{\cos \mu}, \quad (2.5.34)$$

откуда

$$|\mathbf{B'D}| \cos \delta = \sin \Upsilon \cos \mu. \quad (2.5.35)$$

С другой стороны,

$$|\mathbf{v}_n| = |\mathbf{v}_r| \cos \nu, \quad |\mathbf{v}_r| = |\mathbf{v}| \cos \delta, \quad |\mathbf{v}| = \omega |\mathbf{B'D}| \quad (2.5.36)$$

или

$$|\mathbf{v}_n| = \omega |\mathbf{B'D}| \cos \delta \cos \nu. \quad (2.5.37)$$

Подставляя (2.5.35) в (2.5.37), получаем

$$|\mathbf{v}_n| = \sin \Upsilon \cos \mu \cos \nu \quad (2.5.38)$$

и соответственно

$$L = \frac{1}{\cos \mu \cos \nu \sin \Upsilon}. \quad (2.5.39)$$

Это выражение справедливо для методов Вейсенберга и фотографирования обратной решетки с помощью КФОР'а. Выражение для фактора Лоренца в процессионном методе съемки рассматриваться здесь не будет. Запишем уравнение (2.5.28) в общем виде:

$$E(\mathbf{H}) = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) P \lambda_{\text{кр}}^2 |F(\mathbf{H})|^2 \frac{V_{\text{кр}}}{V^2} L. \quad (2.5.40)$$

Выражение (2.5.40) справедливо для кристаллов с идеальной кристаллической решеткой. Мозаичное строение реальных монокристаллов, состоящих из блоков, слегка разориентированных друг относительно друга, приводит к тому, что кристалл, помещенный в пучок монохроматических, коллинеарных рентгеновских лучей, никогда не рассеивает рентгеновские лучи всем своим объемом. Отдельные блоки рассеивают лучи независимо, причем отражают лучи только те блоки, для которых закон Вульфа—Брэгга выполняется строго, а каждый из остальных блоков начинает отражать тогда, когда кристалл поворачивается на нужный для данного блока угол, но при этом те блоки, которые отражали, выходят из отражающего положения.

Таким образом, законы дифракции рентгеновских лучей кристаллом, рассмотренные ранее, и, в частности, формула (2.5.40) применимы в самом деле к блокам мозаичного кристалла, а не к кристаллу в целом. Интенсивность отраженного кристаллом луча равна сумме интенсивностей лучей, рассеянных отдельными блоками кристалла. Отсюда можно сделать вывод: чтобы получить полную интенсивность излучения, отраженного заданной плоскостью ( $hkl$ ) всех блоков кристалла, необходимо повернуть кристалл на угол, равный интервалу мозаичности кристалла. Результирующая интенсивность есть интегральная интенсивность отражения реального кристалла.

Рассмотрим теперь структуру узла обратной решетки мозаичного кристалла. Каждому блоку соответствует узел обратной решетки, который имеет конечный объем и определенную форму из-за конечности размеров кристаллической решетки блока

идеального строения. Длины векторов обратной решетки у всех блоков для данной плоскости  $hkl$  одинаковы. Начала координат этих векторов находятся в отдельных блоках, а благодаря этому концы векторов, определяющие форму узла обратной решетки, в определенной мере повторяют форму кристалла. В каждом кристалле размером 0,1 мм в поперечнике могут быть миллионы блоков, поэтому узлы обратной решетки отдельных блоков сливаются в узел обратной решетки кристалла, форма которого повторяет форму кристалла. При вращении кристалла разные узлы обратной решетки пересекают сферу отражения в разной ориентации относительно поверхности сферы отражения и, как результат, контуры сечения пучков отраженных лучей для узлов обратной решетки с разными индексами отличаются (рис. 22).

Следовательно, мозаичное строение кристаллов определяет форму сечения отраженного пучка лучей — такую, какова проекция кристалла, находящегося в отражающем положении, на плоскость, перпендикулярную отраженному пучку. На рис. 22, *a* показано, что ширина сечения  $D_A$  пучка лучей, отраженного узлом  $A$ , меньше ширины сечения  $D_B$  пучка лучей, отраженного узлом  $B$  (рис. 22, *b*). Если структурные факторы отражений  $A$  и  $B$  совпадают, то равные интегральные интенсивности отраженных лучей распределяются в двух пучках —  $A$  и  $B$  — по сечениям разной площади: площадь сечения отражения  $B$  больше площади сечения отражения  $A$ . Это означает, что плотность потока излучения на единицу площади в пучке  $B$  ниже, чем в  $A$ . Отсюда максимальная интенсивность, определяемая в точке, в пучке  $B$  меньше, чем в  $A$ . Для того чтобы найти интегральную интенсивность отражения, нужно измерить интенсивности лучей по всей ширине сечения пучка и сложить их.

Зависимость интенсивности отражения от угла поворота кристалла часто изображают графически. На рис. 22, *a* и *b* площади под кривыми распределения интенсивности равны, хотя кривые и имеют разный профиль. Профилем отражения в рентгеноструктурном анализе называется кривая зависимости интенсивности от координаты точки измерения интенсивности внутри углового интервала, определяемого шириной сечения отраженного пучка лучей.

Следующий этап исследования дифракционной картины, возникающей в реальных условиях, — это отказ от монохроматичности рентгеновского излучения.

Наличие рентгеновских лучей с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в отраженном от монохроматора пучке можно изобразить на чертеже двумя обратными решетками, отличающимися друг от друга масштабным коэффициентом  $\lambda_1/\lambda_2$  (рис. 23). Для каждой из двух обратных решеток выполняются соответствующие построения, при этом оказывается, что при малых углах отражения  $\theta$  два пучка лучей — от излучения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — сливаются в один общий, а при больших углах отражения  $\theta$  может произойти разделение двух пучков и отражение от кристалла регистрируется в виде

дублета. Величина угла  $\theta$ , с которого начинается разделение отраженного пучка лучей на две части, зависит в первую очередь от интервала мозаичности кристалла, а также от размеров кристалла и соотношения длин волн  $\lambda_1/\lambda_2$ .

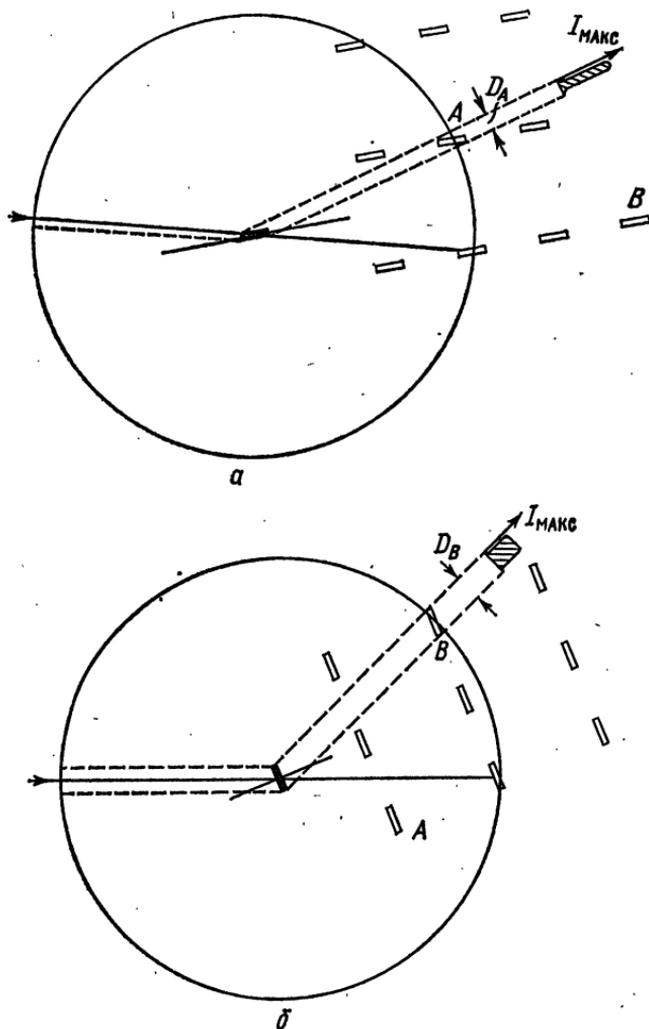


Рис. 22. Пересечение сферы отражения узлами обратной решетки мозаичного кристалла: рисунки *a* и *б* отличаются углами поворота кристалла

Таким образом, наличие в рентгеновском пучке, омывающем кристалл, лучей с разной длиной волны приводит к тому, что отраженные лучи регистрируются в некотором интервале углов. Это обстоятельство является еще одной причиной, приводящей к необходимости введения понятия интегральной интенсивности. Наконец, отказываясь от коллинеарности рентгеновских лу-

чей, изобразим фокус рентгеновской трубки не в виде точки, а в виде штриха  $AB$  (рис. 24). Рассмотрим лучи, попадающие на кристалл из крайних точек фокуса. На этих лучах должны быть

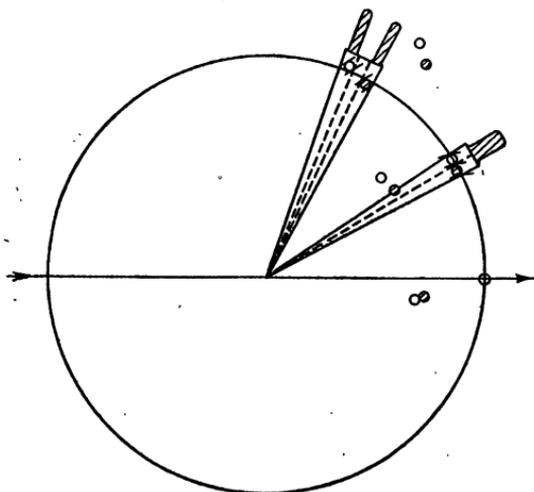


Рис. 23. Графическая интерпретация дифракционной картины от немонохроматического излучения

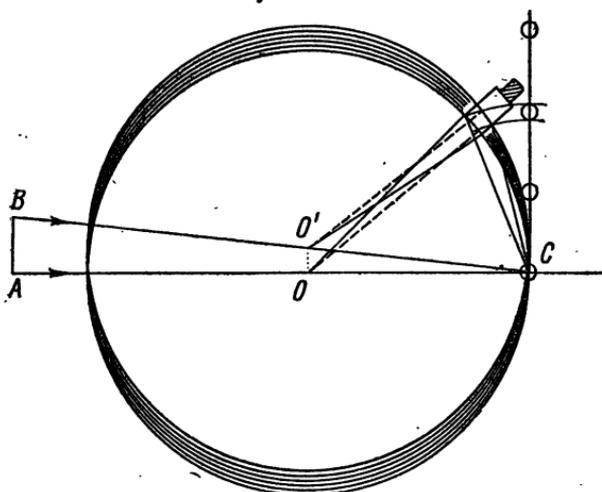


Рис. 24. Дифракция монохроматических рентгеновских лучей, исходящих от неточечного фокуса рентгеновской трубки

построены две сферы отражения с центрами в точках  $O$  и  $O'$ . Так как между крайними падающими лучами  $OC$  и  $O'C$  можно провести бесконечное количество лучей, сходящихся в точке  $C$ , то и отрезок  $OO'$  представляет собой геометрическое место бесконечно большого числа центров сфер отражений. В результате кристалл находится в отражающем положении все время, пока

узел обратной решетки движется в пространстве между двумя сферами отражения с центрами в точках  $O$  и  $O'$ .

Отраженные лучи находятся в некотором угловом интервале. Следовательно, неколлинеарность рентгеновских лучей — четвертая причина, влекущая за собой введение понятия интегральной интенсивности.

Из четырех перечисленных здесь причин, благодаря которым следует ввести понятие интегральной интенсивности, только первая — конечность размеров кристалла — изменяет вид формулы, определяющей интенсивность рассеянного излучения при переходе от максимальной интенсивности к интегральной (при данном методе съемки). Влияние трех других причин может быть учтено простым суммированием интенсивности излучения, рассеянного в пределах определенного телесного угла.

## Тема 3

# Симметрия $|F|^2$ -тела и её связь с симметрией кристаллической структуры

### Краткое содержание темы

Симметрия дифракционной картины ( $|F|^2$ -тела) непосредственно связана с симметрией кристаллической структуры. При наличии в структуре элементов симметрии ( $\hat{R}|\hat{t}$ ) ( $\hat{R}$  — оператор симметрии точечной группы, а  $\hat{t}$  — оператор трансляции) между структурными амплитудами имеется следующая связь:  $F(\mathbf{H}) = \exp(i2\pi\mathbf{Ht})F(\hat{R}^{-1}\mathbf{H})$  или после перехода к  $|F|^2$ -телу  $|F(\mathbf{H})|^2 = |F(\hat{R}^{-1}\mathbf{H})|^2$ . Последнее соотношение определяет симметрию дифракционной картины, которая описывается одиннадцатью центросимметричными точечными группами, так как по закону Фриделя  $|F|^2$ -тело имеет центр симметрии независимо от того, присутствует он в кристалле или нет. Симметрия атомной амплитуды  $f_{\kappa}(\mathbf{S})$  также определяется элементами симметрии  $\hat{R}$  точечных групп  $f_{\kappa}(\mathbf{S}) = f_{\kappa}(\hat{R}\mathbf{S})$ . При переходе к условиям аномального рассеяния имеет место нарушение закона Фриделя в нецентросимметричных кристаллах. В центросимметричных кристаллах он остается в силе, но структурная амплитуда становится комплексной величиной. Симметрия дифракционной картины в случае аномального рассеяния определяется 32 точечными группами симметрии.

### § 1. Правила погасаний рефлексов

Уравнение (2.4.11), определяющее величину структурной амплитуды, выведено в предположении, что элементарная ячейка кристалла является примитивной и атомы внутри ячейки не связаны друг с другом никакими элементами симметрии. Такое предположение было сделано в начале второй темы и везде далее подразумевалось и использовалось. Теперь рассмотрим закономерности дифракции рентгеновских лучей на непримитивных кристаллических решетках.

Все законы дифракции, выведенные в предыдущих параграфах, полностью справедливы и для непримитивных решеток. Однако в дифракционной картине, полученной от непримитивных решеток, появляются дополнительные закономерности. Причина их возникновения заключается во взаимосвязи координат

атомов одной и той же химической природы, входящих в одинаковые фрагменты молекул элементарной ячейки. Поясним это на примере.

В кристаллах с объемно-центрированной элементарной ячейкой все атомы попарно связаны между собой вектором  $\left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}$ , вследствие чего атомы в элементарной ячейке имеют координаты:

$$x_j, y_j, z_j \text{ и } x'_j = x_j + \frac{1}{2}, y'_j = y_j + \frac{1}{2}, z'_j = z_j + \frac{1}{2}. \quad (3.1.1)$$

Подставляя эти координаты в уравнение (2.4.11), получаем

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] + \\ &+ \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp\left\{i2\pi\left[h\left(x_j + \frac{1}{2}\right) + k\left(y_j + \frac{1}{2}\right) + l\left(z_j + \frac{1}{2}\right)\right]\right\} = \\ &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \{1 + \exp[i\pi(h+k+l)]\} = \\ &= 2 \cos^2 \left[ \frac{\pi}{2} (h+k+l) \right] \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (3.1.2) \end{aligned}$$

где  $N$  — количество атомов в элементарной ячейке.

Коэффициент  $\cos^2[\pi(h+k+l)/2]$  в силу целочисленности  $h, k$  и  $l$  может принимать только два значения: единицу при  $h+k+l=2n$  и ноль при  $h+k+l=2n+1$ . Это означает, что структурная амплитуда всех рефлексов с нечетными суммами индексов узлов обратной решетки равна нулю, следовательно, интенсивности отражений также равны нулю. О таких отражениях говорят, что они погашены, а закономерности в сочетаниях индексов  $h, k$  и  $l$  у погашенных рефлексов называют правилами погасания. Описанный прием позволяет найти правила погасаний для всех типов решеток Браве, а также для любых непримитивных решеток в нестандартной установке.

Погасания отражений вызываются не только непримитивностью кристаллической решетки, но и элементами симметрии, обладающими трансляционными переносами, т. е. плоскостями скользящего отражения и винтовыми осями.

Возьмем для примера пространственную<sup>1</sup> группу  $C_s^2 = Pb$  и преобразуем формулу структурной амплитуды (2.4.11). Предварительно в (2.4.11) объединим члены от пар атомов, связанных плоскостью скользящего отражения (плоскость  $b$  перпендикуляр-

<sup>1</sup> В советской научной литературе термины «пространственная группа» и «федоровская группа» эквивалентны.

на оси  $Z$ ):

$$\begin{aligned} & \exp [i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] + \exp [i2\pi (hx_j + ky_j - lz_j + k/2)] = \\ & = \exp [i2\pi (hx_j + ky_j + k/4)] \{ \exp [i2\pi (lz_j - k/4)] + \\ & \quad + \exp [i2\pi (-lz_j + k/4)] \} = \exp [i2\pi (hx_j + \\ & \quad + ky_j + k/4)] 2 \cos [2\pi (lz_j - k/4)], \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

после чего получим формулу (2.4.11) в виде

$$F(\mathbf{H}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos [2\pi (lz_j - k/4)] \exp [i2\pi (hx_j + ky_j + k/4)]. \quad (3.1.4)$$

Сомножитель  $\cos [2\pi (lz_j - k/4)]$  превращается в ноль при  $l=0$  и  $k=2n+1$ . Это значит, что для всех рефлексов  $hk0$  с нечетными  $k$  структурная амплитуда равна нулю и на фотографии слоя обратной решетки все отражения  $hk0$  с  $k=2n+1$  будут погашены. Для плоскости скользящего отражения типа  $a$  на том же слое погашенными были бы рефлексы с нечетными  $h$ . Аналогично можно показать, что винтовые оси вызывают погасания части отражений  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$ . Всевозможные погасания для всех федоровских групп перечислены в первом томе Интернациональных таблиц рентгеновской кристаллографии [8], так что нет смысла их запоминать и давать выводы для каждого конкретного случая. Поэтому можно ограничиться приведенными примерами, но полезно знать следующие простые правила.

1. Непрimitiveные решетки вызывают погасания отражений во всем объеме обратного изображения. Ячейка обратного изображения базо- или бокоцентрированной кристаллической (прямой) решетки является также базо- или бокоцентрированной. Однако обратное изображение гранцентрированной решетки имеет мотив объемно-центрированной решетки и, наоборот, узлы в обратном изображении объемно-центрированной кристаллической решетки располагаются по гранцентрированному мотиву.

2. Плоскости скользящего отражения вызывают погасания только в тех координатных плоскостях обратного изображения, которые расположены параллельно плоскостям скользящего отражения кристалла. Например, в моноклинной группе  $P11b$  плоскость скользящего отражения располагается вдоль осей  $a$  и  $b$ , а в обратном изображении погасания сосредоточены в плоскости  $(hk0)$  при  $k=2n+1$ .

3. Винтовые оси гасят рефлексы в тех осевых рядах обратного изображения, которые расположены параллельно винтовым осям кристалла. Например, в моноклинной группе  $P112_1$  винтовая ось проходит вдоль оси  $c$ , а в обратном изображении погасания сосредоточены вдоль направления  $[00l]$  с  $l=2n+1$ .

4. Плоскости зеркального отражения, оси поворотные и инверсионные, а также центр симметрии погасаний не вызывают.

Теперь можно вернуться к сопоставлению обратного изобра-

жения с обратной решеткой и назвать второе различие между ними: в обратном изображении, в отличие от обратной решетки, отсутствуют узлы из-за погасаний, обусловленных непримитивностью решетки, а также в силу наличия плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. Несмотря на явные различия между обратным изображением и обратной решеткой, в литературе в большинстве случаев используется одно понятие — «обратная решетка», которое включает в себя оба понятия — обратное изображение и собственно обратную решетку. Дальнейшим развитием представления об обратном изображении является предложенный Г. С. Ждановым образ  $|F|^2$ -тела, который представляет собой обратное изображение, при этом его каждому узлу приписывается вес, равный величине структурного фактора  $|F|^2$  данного отражения.  $|F|^2$ -тело имеет симметрию центросимметричных точечных групп. Это связано с центросимметричностью дифракционной картины. Ранее уже упоминалось о центросимметричном расположении узлов обратной решетки. Теперь можно добавить, что и весовая функция тоже является центросимметричной, т. е.  $|F(\mathbf{H})|^2 = |F(\bar{\mathbf{H}})|^2$  (более подробно об этом см. ниже).

Структурные факторы берутся в качестве весов к узлам обратного изображения при построении  $|F|^2$ -тела потому, что их величина зависит только от структуры кристалла. Если вместо факторов взять интенсивности отражений, то симметрия полученной картины только приблизительно будет совпадать с симметрией  $|F|^2$ -тела, так как на величину интенсивности каждого рефлекса влияет много второстепенных факторов, например поглощение рентгеновских лучей кристаллом, одновременные отражения и т. п., причем симметрия  $I$ -тела всегда ниже или равна симметрии  $|F|^2$ -тела. На практике, однако, экспериментатор сталкивается прежде всего с  $I$ -телом — серией рентгенограмм слоев обратного изображения, узлы которого отмечены пятнами разной интенсивности. По интенсивностям пятен предварительно определяется симметрия дифракционной картины<sup>1</sup>.

Если каким-либо способом удастся получить  $|F|^2$ -тело для исследуемого кристалла, то, изучая его, можно получить следующие сведения о кристаллическом строении исследуемого вещества:

- 1) сингонию кристалла;
- 2) параметры элементарной ячейки;
- 3) дифракционный класс.

На этой стадии часто не удается определить пространственную группу однозначно по ряду причин. Во-первых, по погасаниям выявляются только элементы симметрии, содержащие перенос, и остается неясным, содержит ли федоровская группа зеркальные плоскости и поворотные оси. Во-вторых, имеется одиннадцать пар пространственных групп с одинаковыми наборо-

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем под симметрией дифракционной картины подразумевается симметрия  $|F|^2$ -тела.

рами элементов симметрии в каждой паре, но с разным их расположением относительно выбранных осей координат. Естественно, в эти одиннадцать пар входят только те федоровские группы, в которых часть (или все элементы) по погасаниям не определяется. Примером такой пары являются группы  $Pmc2_1$  и  $Pma2$ . В-третьих, существуют пары пространственных групп, в которых имеются одинаковые наборы элементов симметрии и элементы симметрии одинаково ориентированы относительно осей, но эти группы различаются взаимным расположением элементов симметрии. Например, в каждой из групп  $I222$  и  $I2_12_12_1$  имеются оси 2 и  $2_1$ , направленные параллельно координатным осям. Однако в первой группе три оси 2 (и оси  $2_1$  тоже), пересекаются в одной точке, а во второй группе как оси  $2_1$ , так и оси 2 лишь скрещиваются. В-четвертых, имеется одиннадцать пар энантиоморфных групп, в каждой из которых все идентично, за исключением направлений вращения винтовых осей, например  $P4_1$  и  $P4_3$ . Три последние причины неоднозначного определения федоровских групп по погасаниям рефлексов встречаются редко, а некоторые пространственные группы, имеющие к этому отношению, на практике еще ни разу не были обнаружены. Поэтому на этих причинах останавливаться подробнее нецелесообразно. Желающим ознакомиться с данными вопросами более детально можно рекомендовать книгу [2].

Таким образом, федоровская группа по погасаниям определяется во многих случаях неоднозначно. Ее уточнение часто может быть проведено на стадии расшифровки функции Паттерсона или даже определения и уточнения всей структуры кристалла.

## § 2. Эквивалентные рефлексы

При получении экспериментального набора дифракционных данных исследователю совершенно необходимо знать, какие отражения в дифракционной картине (по величине  $|F|^2$ ) независимы, а какие равны друг другу в силу симметричных закономерностей, присущих изучаемому кристаллу. Последний тип отражений получил в литературе название эквивалентных. Подчеркнем еще раз, что в принципе структурные факторы двух разных отражений могут быть равными и случайно, но когда говорится об эквивалентных рефлексах, то имеется в виду, что равенство их обусловлено закономерными причинами, т. е. наличием той или иной симметрии в кристалле или законами дифракции. Об одной группе эквивалентных отражений (отражения, связанные центром симметрии) уже упоминалось. Если длина волны падающего излучения лежит вдалеке от края полосы поглощения атомов, составляющих кристалл<sup>1</sup>, то дифракционная картина подчиняется закону Фриделя — структурные факторы отражений, связанных

<sup>1</sup> Случай, когда это условие не соблюдается, рассмотрен в § 4 этой темы.

центром симметрии, будут эквивалентными:

$$|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2, \quad (3.2.1)$$

и дифракционная картина окажется centrosимметричной. Следует отметить, что из равенства модулей структурных амплитуд естественно не вытекает равенство фаз этих отражений. Как будет показано позже, для неcentrosимметричного кристалла в рассматриваемом случае соотношение между начальными фазами отражений, обозначаемых  $\alpha$ , может быть записано в виде

$$\alpha(hkl) \neq \alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}); \quad \alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}). \quad (3.2.2)$$

При наличии в кристалле элементов симметрии в дифракционной картине могут возникать и другие группы эквивалентных отражений, отличных от (3.2.1). Это часто позволяет ограничиться съемкой независимых отражений, что существенно экономит время на сбор экспериментального материала.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Здесь возможны два подхода. Первый, традиционный, основан на том факте, что всю информацию о группе эквивалентных рефлексов (и о правилах погасания) можно получить из общего выражения для структурной амплитуды (2.4.11). Наличие определенной взаимосвязи в координатах  $x_j, y_j, z_j$  эквивалентных атомов приводит к определенным зависимостям между структурными факторами  $|F(hkl)|^2$  разных отражений  $hkl$ . Рассмотрим для примера пространственную группу  $C_2^1 = P2$ , принадлежащую к моноклинной сингонии. Пусть ось 2 совпадает с направлением оси с элементарной ячейки кристалла. Для простоты предположим, что атомная амплитуда  $f_j$  зависит только от  $(\sin \theta)/\lambda$ , т. е. от модуля вектора  $\mathbf{H}$ , и, следовательно, обладает сферической симметрией. В этом случае можно считать, что  $f_j$  не изменяет своей величины при всех операциях симметрии, оставляющих неизменным  $|\mathbf{H}|$ .

Для пространственной группы  $P2$  имеем следующие координаты атомов:  $x_j, y_j, z_j$  и  $\bar{x}_j, \bar{y}_j, z_j$ . Тогда

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j)] \exp(i2\pi lz_j) + \\ &+ \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[-i2\pi(hx_j + ky_j)] \exp(i2\pi lz_j) = \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j)] \exp(i2\pi lz_j). \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Рассмотрим теперь структурную амплитуду  $F$  отражения  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ . Исходя из (3.2.3), имеем

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j)] \exp(-i2\pi lz_j). \quad (3.2.4)$$

Сравнивая (3.2.3) и (3.2.4), получаем

$$F(hkl) = F^*(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), \quad (3.2.5)$$

или более развернуто

$$\begin{aligned} |F(hkl)|^2 &= |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2; \\ \alpha(hkl) &= -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}). \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

Эти равенства можно трактовать как расширенный закон Фриделя для нецентросимметричного кристалла, включающий соотношение фаз отражений.

Из формулы (3.2.3) легко получить и другие соотношения, отличные от (3.2.5), а именно

$$\begin{aligned} F(hkl) &= F^*(hk\bar{l}), \\ |F(hkl)|^2 &= |F(hk\bar{l})|^2, \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

$$\alpha(hkl) = -\alpha(hk\bar{l});$$

$$\begin{aligned} F(hkl) &= F(\bar{h}\bar{k}l), \\ |F(hkl)|^2 &= |F(\bar{h}\bar{k}l)|^2, \\ \alpha(hkl) &= \alpha(\bar{h}\bar{k}l). \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

Аналогично можно показать, что

$$\begin{aligned} F(\bar{h}kl) &= F(h\bar{k}l), \\ |F(\bar{h}kl)|^2 &= |F(h\bar{k}l)|^2, \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

$$\alpha(\bar{h}kl) = \alpha(h\bar{k}l);$$

$$\begin{aligned} F(\bar{h}kl) &= F^*(h\bar{k}\bar{l}), \\ |F(\bar{h}kl)|^2 &= |F(h\bar{k}\bar{l})|^2, \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

$$\alpha(\bar{h}kl) = -\alpha(h\bar{k}\bar{l});$$

$$\begin{aligned} F(h\bar{k}l) &= F^*(\bar{h}kl), \\ |F(h\bar{k}l)|^2 &= |F(\bar{h}kl)|^2, \end{aligned} \quad (3.2.11)$$

$$\alpha(h\bar{k}l) = -\alpha(\bar{h}kl).$$

Таким образом, для пространственной  $P2$  имеются следующие два набора неэквивалентных структурных факторов.

Первый набор

$$|F(hkl)|^2 = |F(hk\bar{l})|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}l)|^2. \quad (3.2.12)$$

Второй набор

$$|F(\bar{h}kl)|^2 = |F(h\bar{k}l)|^2 = |F(h\bar{k}\bar{l})|^2 = |F(\bar{h}k\bar{l})|^2.$$

Полученные соотношения определяют симметрию  $|F|^2$ -тела. Можно видеть, что симметрия дифракционного класса в этом случае описывается точечной группой  $C_{2h} = 2/m$ . Этот частный пример иллюстрирует упоминавшееся ранее общее правило: симметрия  $|F|^2$ -тела является суммой точечной симметрии кристалла

и центра симметрии, т. е. описывается одиннадцатью centrosимметричными группами.

Разберем еще один пример. Рассмотрим пространственную группу той же моноклинной сингонии:  $C_{2h}^1 = P2/m$  (ось 2, как и ранее, параллельна оси  $c$ ). Общее выражение (4.2.11) преобразуем к виду

$$F(hkl) = 4 \sum_{j=1}^{N/4} f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j)] \cos(2\pi lz_j), \quad (3.2.13)$$

т. е. структурная амплитуда является вещественной величиной, что естественно, так как  $C_{2h}^1 = P2/m$  — centrosимметричная федоровская группа.

Из (3.2.13) получаем следующие равенства:

$$F(hkl) = F(h\bar{k}l) = F(\bar{h}\bar{k}l) = F(\bar{h}kl), \quad (3.2.14)$$

$$F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}l).$$

Сравнивая (3.2.12) и (3.2.14), видим, что симметрия  $|F|^2$ -тела для групп  $C_{2h}^1 = P2/m$  и  $C_2^1 = P2$  одна и та же:  $C_{2h} = 2/m$ . Этот пример иллюстрирует общее правило: если примитивные пространственные группы, принадлежащие одной сингонии, не содержат в себе элементов симметрии, включающих трансляционные сдвиги, то такие группы не различимы на дифракционной картине независимо от того, обладают ли они центром симметрии или нет. Так, к моноклинной сингонии кроме упомянутых двух групп относится еще и третья группа:  $C_1^1 = Pm$ . В триклинной сингонии таких групп две:  $C_1^1 = P1$  и  $C_1^1 = P\bar{1}$ . В ромбической три:  $D_{2h}^1 = Pmmm$ ,  $C_{2v}^1 = Pmm2$ ,  $D_2^1 = P222$ . В тетрагональной восемь: три в дифракционном классе  $C_{4h} = 4/m$  —  $C_{4h}^1 = P4/m$ ,  $C_4^1 = P4$ ,  $S_4^1 = P\bar{4}$  и пять в дифракционном классе  $D_{4h} = 4/mmm$  —  $D_{4h}^1 = P4/mmm$ ,  $D_{2d}^1 = P\bar{4}2m$ ,  $D_{2d}^5 = P\bar{4}m2$ ,  $C_{4v}^1 = P4mm$ ,  $D_4^1 = P422$ . В тригональной сингонии тоже восемь: две в дифракционном классе  $C_{3i} = \bar{3}$  —  $C_{3i}^1 = P\bar{3}$ ,  $C_3^1 = P3$  и шесть в дифракционном классе  $D_{3d} = \bar{3}m$  —  $C_{3v}^2 = P31m$ ,  $D_{3d}^3 = P\bar{3}m1$ ,  $D_3^2 = P321$ ,  $C_{3v}^1 = P3m1$ ,  $D_{3d}^1 = P\bar{3}1m$ ,  $D_3^1 = P312$ . В гексагональной сингонии восемь: три в дифракционном классе  $C_{6h} = 6/m$  —  $C_{6h}^1 = P6/m$ ,  $C_6^1 = P6$ ,  $C_{3h}^1 = P\bar{6}$  и пять в дифракционном классе  $D_{6h} = 6/mmm$  —  $D_{6h}^1 = P6/mmm$ ,  $D_6^1 = P622$ ,  $C_{6v}^1 = P6mm$ ,  $D_{3h}^1 = P\bar{6}m2$ ,  $D_{3h}^3 = P\bar{6}2m$ . И наконец, в кубической сингонии их пять: две в дифракционном классе  $T_h = m\bar{3}$  —  $T_h^1 = Pm\bar{3}$ ,  $T^1 = P23$  и три в дифракционном классе  $O_h = m\bar{3}m$  —  $O_h^1 = Pm\bar{3}m$ ,  $O^1 = P432$ ,  $T_d^1 = P\bar{4}3m$ . Все перечисленные здесь пространственные группы не имеют погасаний.

Кроме того, из рассмотренных примеров можно сформулировать общую закономерность: если в кристаллической решетке имеется простой элемент симметрии  $M$  (не содержащий переносов на доли периодов идентичности) и начало координат кристал-

лической решетки расположено на этом элементе симметрии, то и пространство Фурье ( $|F|^2$ -тело) обладает тем же элементом симметрии<sup>1</sup>. Из этого следует, что если в кристаллической решетке имеется набор простых элементов симметрии, то при выборе начала координат в особой точке (точке пересечения элементов симметрии) все элементы симметрии переносятся и в пространство Фурье.

Рассмотрим другой случай, когда пространственная группа содержит элементы симметрии с переносами. В качестве примера возьмем федоровскую группу  $C_2^2 = P2_1$ . Как и ранее, полагаем, что двойная винтовая ось  $2_1$  проходит вдоль оси  $c$ , а начало координат выбрано на оси  $2_1$ . Тогда можно записать:

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] + \\
 &+ \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp[-i2\pi(hx_j + ky_j)] \exp[i2\pi l(z_j + 1/2)] = \\
 &= \exp\left(\frac{i\pi l}{2}\right) 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos\left[2\pi\left(hx_j + ky_j - \frac{l}{4}\right)\right] \exp(i2\pi lz_j). \quad (3.2.15)
 \end{aligned}$$

Таким образом, структурная амплитуда пространственной группы  $P2_1$  (3.2.15) отличается от таковой для пространственной группы  $P2$  (3.2.3) лишь наличием множителя  $\exp\left(\frac{i\pi l}{2}\right)$  и дополнительным слагаемым  $-\pi l/2$  в аргументе косинуса. Непосредственным вычислением можно проверить, что симметрии  $|F|^2$ -тела для групп  $P2_1$  и  $P2$  совпадают.

Из этого примера вытекает следующее правило: если в кристаллической решетке имеется простая операция  $M$  плюс трансляции на долю периодов идентичности в соответствующих направлениях, то в пространстве Фурье существует простая операция симметрии того же порядка  $M$  для модулей структурных амплитуд.

Еще раз отметим, что последнее утверждение касается симметрии модулей структурных амплитуд, т. е. симметрии  $|F|^2$ -тела; а не симметрии  $F$ . Ясно, что симметрия  $F$  будет отличаться от симметрии  $|F|$  хотя бы потому, что одному и тому же модулю в симметричных соотношениях можно приписать разные фазы (см., например, (3.2.2)). Симметрия  $F(hkl)$  описывается группами обобщенной симметрии, но нашей целью является описание эквивалентных отражений в дифракционной картине, поэтому вопросы

<sup>1</sup> Более подробно ознакомиться с общими закономерностями отображения физического пространства в обратное можно в книге [22].

симметрии структурных амплитуд в обратном пространстве здесь рассматриваться не будут.

Итак, на примере трех пространственных групп  $C_2^1 = P2$ ,  $C_2^2 = P2$ , и  $C_{2h}^1 = P2/m$  рассмотрены закономерности симметрии  $|F|^2$ -тела. Теперь в наиболее общем виде проведем вывод свойств симметрии  $|F|^2$ -тела, причем эти результаты можно применять к любой из 230 федоровских групп. Для этого нужно воспользоваться выведенным ранее общим соотношением между структурной амплитудой  $F(\mathbf{H})$  и функцией электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  (2.4.3). Сделаем фурье-обращение (2.4.3), тогда придем к следующей (основной) форме записи для  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}). \quad (3.2.16)$$

Поставим задачу следующим образом. Пусть функция  $\rho(\mathbf{r})$  преобразуется под действием одной из возможных групп. Какие при этом соотношения существуют между структурными амплитудами  $F(\mathbf{H})$  и, в частности, между модулями структурных амплитуд  $|F(\mathbf{H})|$  в обратном пространстве? Представим федоровскую группу как группу операций симметрии вида  $(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})^1$ , где  $\hat{\mathbf{R}}$  — оператор вращения или отражения, а  $\hat{\mathbf{t}}$  — оператор трансляции. Действие оператора  $(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})$  на вектор  $\mathbf{r}$  заключается в преобразовании

$$(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})\mathbf{r} = \hat{\mathbf{R}}\mathbf{r} + \mathbf{t}, \quad (3.2.17)$$

где вектор трансляции

$$\mathbf{t} = t_1\mathbf{a} + t_2\mathbf{b} + t_3\mathbf{c} \quad (3.2.18)$$

не обязательно должен содержать только целочисленные значения  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$ , и потому вектор  $\mathbf{t}$  содержит информацию как об одной из 14 решеток Браве, так и о трансляционных движениях элементов симметрии. Вращательная часть операторов  $(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})$ , т. е. операторы  $(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{O}})$  ( $\hat{\mathbf{O}}$  — оператор, соответствующий нулевому вектору  $\mathbf{O}$ ), действующие по закону

$$(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{O}})\mathbf{r} = \hat{\mathbf{R}}\mathbf{r}, \quad (3.2.19)$$

образуют группу симметрии, совпадающую с одной из 32 точечных групп.

При действии операции  $(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})$  на функцию электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  последняя остается инвариантной, т. е.

$$(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})\rho(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{E}}\rho(\mathbf{r}), \quad (3.2.20)$$

где  $\hat{\mathbf{E}}$  — оператор идентичной операции, а

$$(\hat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})\rho(\mathbf{r}) = \rho(\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r} + \mathbf{t}). \quad (3.2.21)$$

<sup>1</sup> Для написания операторов симметрии пространственных групп использованы обозначения, принятые в книге [23].

Тогда, учитывая (3.2.21) и (3.2.16), можно записать:

$$\begin{aligned} (\widehat{\mathbf{R}}|\widehat{\mathbf{t}})\rho(\mathbf{r}) &= \rho(\widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp[-i2\pi(\mathbf{H}, \widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r} + \mathbf{t})] = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp[-i2\pi(\mathbf{H}, \widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r})] \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{t}). \end{aligned} \quad (3.2.22)$$

Проведем фурье-преобразование этого выражения:

$$F(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{t}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp[i2\pi(\mathbf{H}, \widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r})] dV. \quad (3.2.23)$$

Однако рассматриваемые нами преобразования являются ортогональными и, следовательно, сохраняют скалярные произведения и длины векторов неизменными, поэтому можно записать следующие соотношения:

$$(\mathbf{H}, \widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r}) = (\mathbf{H}, \mathbf{r}'') = (\mathbf{H}'', \mathbf{r}) = (\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H}, \mathbf{r}), \quad (3.2.24)^1$$

где  $\widehat{\mathbf{R}}^{-1}$  — оператор, обратный оператору  $\widehat{\mathbf{R}}$ .

Исходя из общей формулы (2.4.3), имеем

$$F(\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp[i2\pi(\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H}, \mathbf{r})] dV. \quad (3.2.25)$$

Сравнивая (3.2.25) и (3.2.23) и учитывая (3.2.24), получим общее соотношение между структурными амплитудами отражений  $\mathbf{H}$  и  $\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H}$ :

$$F(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{t}) = F(\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H}). \quad (3.2.26)$$

Полученное рассмотренным выше способом общее соотношение (3.2.26) в принципе содержит в себе правила погасаний и набор эквивалентных отражений для операций симметрии  $(\widehat{\mathbf{R}}|\widehat{\mathbf{t}})$  всех 230 федоровских групп. Для примитивных решеток с простыми (без скольжения) элементами симметрии  $\exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{t}) = 1$ , поэтому

$$F(\mathbf{H}) = F(\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H}), \quad (3.2.27)$$

т. е. преобразованию  $\widehat{\mathbf{R}}$  векторов физического пространства соответствует обратное преобразование  $\widehat{\mathbf{R}}^{-1}$  векторов  $\mathbf{H}$ . Исходя из (3.2.26), получим соотношение

$$|F(\mathbf{H})|^2 = |F(\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H})|^2, \quad (3.2.28)$$

которое определяет симметрию  $|F|^2$ -тела. Как видно из (3.2.28), симметрия  $|F|^2$ -тела определяется только преобразованиями  $\widehat{\mathbf{R}}^{-1}$

<sup>1</sup> Соотношение (3.2.24) можно проверить геометрически. Кроме того, оно является частным случаем более общего равенства  $(\mathbf{H}, \widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r}) = (\widehat{\mathbf{R}}^*\mathbf{H}, \mathbf{r})$  (где  $\widehat{\mathbf{R}}^*$  — сопряженный оператор). Однако для ортогонального преобразования  $\widehat{\mathbf{R}}^* = \widehat{\mathbf{R}}^{-1}$  (см. [83, с. 423]).

точечных групп, а все элементы, содержащие трансляционные сдвиги, исчезают при переходе от структурных амплитуд к структурным факторам. Это обстоятельство, в частности, обуславливает то, что симметрия дифракционной картины описывается точечными группами, даже если пространственная группа кристалла содержит все элементы с трансляционными сдвигами. Учитывая, что дифракционная картина содержит центр симметрии, из (3.2.28) сразу в общем виде получается, что дифракционных классов, описывающих симметрию  $|F|^2$ -тела, будет всего лишь одиннадцать, о чем ранее и было сказано, исходя из частных примеров. Соотношение (3.2.28) включает в себя и сформулированные выше в этом параграфе общие положения относительно сохранения простых операций симметрии при переходе от физического пространства к обратному<sup>1</sup>.

Для иллюстрации соотношения (3.2.28) рассмотрим несколько примеров. Так как в дальнейшем необходимо знать конкретный вид операторов  $\hat{R}$  (и  $\hat{R}^{-1}$ ), то целесообразно привести матричное представление всех порождающих операций для 32 точечных групп, имея также в виду и то, что матричное представление кристаллографических точечных групп находит широкое применение при описании физических свойств кристаллов. Табл. 2 матриц порождающих операций для 32 точечных групп заимствована из книги [24], в которой дано подробное изложение симметрии на основе математического аппарата теории групп. Эту книгу можно рекомендовать как современное дополнение к уже перечисленным выше руководствам при изучении теории симметрии. Как уже было сказано, табл. 2 дает только матрицы порождающих операций, производные операции могут быть получены путем умножения этих матриц, по обычным правилам матричного умножения

$$c_{ik} = \sum_j a_{ij} a_{jk}, \quad (3.2.29)$$

где  $a_{ij}$  и  $a_{jk}$  — матричные элементы умножаемых матриц. Так, для уже встречавшейся точечной группы  $C_{2h} = 2/m$  в табл. 2 указаны две матрицы:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.2.30)$$

<sup>1</sup> Соотношение (3.2.28) является математической формулировкой общего правила сохранения в пространстве фурье-операции симметрии порядка  $M$  для модулей структурных амплитуд, о котором упоминалось выше. Однако (3.2.28) еще более конкретизирует это правило, утверждая, что элемент симметрии  $\hat{R}$  прямого пространства преобразуется в обратный ему элемент симметрии  $\hat{R}^{-1}$  пространства Фурье, что, впрочем, несущественно, так как изменение направления вращения всех операций, естественно, не изменяет симметрии  $|F|^2$ -тела, что можно легко доказать также и математически. Действительно, так как  $|F(\mathbf{H})|^2 = |F(\hat{R}^{-1}\mathbf{H})|^2$ , то, воздействуя оператором  $\hat{R}$  на вектор  $\mathbf{H}$ , имеем  $|F(\hat{R}\mathbf{H})|^2 = |F(\hat{R}\hat{R}^{-1}\mathbf{H})|^2 = |F(\mathbf{H})|^2$ .

## Матрицы порождающих элементов 32 точечных групп [24]

Сингония и метрические соотношения	Международное обозначение	Матрицы порождающих элементов в ортогональной системе координат
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{1}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Моноклинная $a \neq b \neq c$ $\gamma \neq \alpha = \beta = 90^\circ$	2	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$m$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	$2/m$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$mm2$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$mmm$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	422	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	$4/m$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Сингония и метрические соотношения	Международное обозначение	Матрицы порождающих элементов в ортогональной системе координат
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4mm	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{4}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	4/mmm	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Тригональная в ромбо- эдрических осях $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (возможно описание в гексагональных осях)	3	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{3}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	32	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	3m	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{3}m$	$\begin{pmatrix} 1/2 & 3/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Гексагональная $a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{6}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	$\bar{6}m2$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	622	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Сингония и метрические соотношения	Международное обозначение	Матрицы порождающих элементов в ортогональной системе координат
Гексагональная $a = b = \bar{c}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$6/m$  $6mm$  $6/mmm$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$23$  $432$  $m\bar{3}$  $\bar{4}3m$  $m\bar{3}m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Примечание. Приведенные матрицы  $R$  соответствуют преобразованию координат точек. Для преобразования координатных осей следует выполнить обратную операцию  $R^{-1}$ .

Первая из них соответствует двойной оси 2, направленной вдоль оси  $c$ , а вторая — плоскости  $m$ , перпендикулярной оси  $c$ . Производной этих двух операций является центр симметрии  $\bar{1}$ . Действительно, умножая матрицы (3.2.30), согласно (3.2.29) имеем матрицу  $(c_{ik})$ , равную

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.2.31)$$

что, как видно из табл. 2, соответствует операции  $\bar{1}$ . Для другой

точечной группы  $C_{3h}=\bar{6}$ , принадлежащей гексагональной сингонии, в табл. 2 указана одна матрица

$$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.2.32)$$

Однако и в этом случае, применяя правила умножения матриц, можно вывести все производные элементы симметрии, фигурирующие на стереографической проекции рассматриваемой точечной группы. Рассмотрим произведение тройной оси 3, проходящей вдоль  $c$  и перпендикулярной ей плоскости  $m$ . В матричном представлении для произведения  $3/m$  имеем

$$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.2.33)$$

Полученная в правой части (3.2.33) матрица  $R$  является транспонированной  $\bar{R}$  по отношению к матрице (3.2.32). Но так как для ортогональных преобразований в ортонормированном базисе  $\bar{R}=R^{-1}$  (можно проверить непосредственным вычислением; кроме того, см. [23, с. 92]), то (3.2.33) также описывает поворот  $\bar{6}$  (но в противоположную сторону) и, следовательно, полностью определяет симметрию группы  $C_{3h}=\bar{6}$ . Таким образом, с применением правила умножения матриц доказано, что действие инверсионной оси  $\bar{6}$  эквивалентно действию операции  $3/m$ , т. е.  $\bar{6}=3/m$ , поэтому на стереографическом изображении точечной группы  $C_{3h}=\bar{6}$  кроме шестерной инверсионной оси обычно указывают еще тройную ось 3 и перпендикулярную ей плоскость  $m$ .

Рассмотрим примеры. Для сравнения приведенного выше подхода с традиционным рассмотрением подробно разберем встречающуюся ранее пространственную группу  $C_2^2=P2_1$ . Правильной системе точек: (1)  $x, y, z$ ; (2)  $-x, -y, z+1/2$  — соответствуют матрицы

$$R_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, R_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, t_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}. \quad (3.2.34)$$

Обратные матрицы  $R_1^{-1}$  и  $R_2^{-1}$  в этом случае совпадают с  $R_1$  и  $R_2$ . Поэтому

$$R_1^{-1} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}, R_2^{-1} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ l \end{pmatrix}, \quad (3.2.35)$$

и, следовательно,

$$F(hkl) = \exp(i\pi l) F(\bar{h}\bar{k}l). \quad (3.2.36)$$

Применяя операции  $R_1^{-1}$  и  $R_2^{-1}$  к рефлексам типа  $\bar{h}kl$ , получим

$$F(\bar{h}kl) = \exp(i\pi l) F(h\bar{k}l). \quad (3.2.37)$$

Выражения (3.2.36) и (3.2.37) дают соотношения между структурными амплитудами всех независимых групп. Добавление центра симметрии дополнит каждую группу до четырех отражений. Переход к модулям структурных амплитуд приведет к уже выведенным ранее соотношениям между эквивалентными рефлексам (3.2.12). Отметим, что из соотношений (3.2.36) и (3.2.37) также вытекает и правило погасаний для данной федоровской группы. Действительно, рассматривая рефлекс типа  $00l$ , из указанных равенств имеем

$$F(00l) = \exp(i\pi l) F(00l). \quad (3.2.38)$$

Отсюда видно, что если  $l=2n+1$ , то

$$F(00l) = -F(00l), \quad (3.2.39)$$

что может быть, только если  $F(00l) = 0$  (при  $l=2n+1$ ). В качестве второго примера рассмотрим федоровскую группу  $S_4^1 = P\bar{4}$ . В табл. 2 оси  $\bar{4}$  соответствует матрица

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.2.40)$$

Правильная система точек пространственной группы  $S_4^1 = P\bar{4}$  получается путем последовательного (четырёхкратного) воздействия оси  $\bar{4}$  на координаты точек. Аналогично в обратном пространстве имеем следующий эквивалентный набор точек:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k \\ -h \\ -l \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k \\ -h \\ -l \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -h \\ -k \\ l \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -h \\ -k \\ l \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -k \\ h \\ -l \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.2.41)$$

Запишем группу эквивалентных рефлексов в соответствии с (3.2.41):

$$F(hkl) = F(k\bar{h}l) = F(\bar{h}kl) = F(\bar{k}hl). \quad (3.2.42)$$

Добавляя к (3.2.42) рефлекс, связанные центром симметрии

$$F^*(\bar{h}\bar{k}l) = F^*(\bar{k}hl) = F^*(hkl) = F^*(k\bar{h}l), \quad (3.2.43)$$

получим окончательный набор рефлексов, характеризующихся симметрией  $C_{4h} = 4/m \mid F \mid^2$ -тела.

$$\begin{aligned} |F(hkl)|^2 &= |F(k\bar{h}l)|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}l)|^2 = |F(\bar{k}hl)|^2 = \\ &= |F(\bar{h}k\bar{l})|^2 = |F(\bar{k}hl)|^2 = |F(hk\bar{l})|^2 = |F(k\bar{h}l)|^2 \end{aligned} \quad (3.2.44)$$

### § 3. Соотношения между функциями атомного рассеяния при наличии элементов симметрии

В практике рентгеноструктурного анализа в большинстве случаев используют приближение сферически-симметричной электронной плотности атомов, т. е.  $\rho_{\kappa}(\mathbf{r}) = \rho_{\kappa}(r)$ . Это обстоятельство, как было показано в § 2 первой темы, приводит к тому, что атомная амплитуда  $f_{\kappa}(\mathbf{S})$  зависит лишь от модуля вектора  $\mathbf{S}$ , но не от его направления, т. е.  $f_{\kappa}(\mathbf{S}) = f_{\kappa}(S)$ . Исходя из этого можно записать следующее общее выражение для структурной амплитуды при наличии в кристалле элементов симметрии  $(\hat{R}|\hat{t})$

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{\kappa} f_{\kappa}(S) \sum_{(\hat{R}|\hat{t})} \exp[i2\pi\mathbf{S}, (\hat{R}|\hat{t})\mathbf{r}_{\kappa}]. \quad (3.3.1)$$

В этом выражении первое суммирование осуществляется по всем атомам, расположенным в независимой части элементарной ячейки, а второе — по всем элементам симметрии  $(\hat{R}|\hat{t})$ , входящим в состав данной федоровской группы. Важно, что в выражении (3.3.1) за знак второй суммы вынесена атомная амплитуда  $f_{\kappa}(S)$ , так как она обладает сферической симметрией и, следовательно, не изменяет своего значения при воздействии на нее операторов симметрии пространственной группы, оставляющих неизменными длины векторов. Равенство (3.3.1) несправедливо, если атомная амплитуда  $f_{\kappa}(\mathbf{S})$  зависит от вектора  $\mathbf{S}$  и, следовательно, преобразуется под действием элементов симметрии. Такая ситуация возникает, если электронная плотность  $\rho_{\kappa}(\mathbf{r})$  атома является анизотропной функцией, т. е. зависит от вектора  $\mathbf{r}$ . В связи с этим обстоятельством необходимо вывести соотношения между функциями атомного рассеяния при наличии элементов симметрии. Запишем общее выражение для функции  $f_{\kappa}(\mathbf{S})$ :

$$f_{\kappa}(\mathbf{S}) = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa}) \exp[i2\pi\mathbf{S}, (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa})] dV. \quad (3.3.2)$$

Как и ранее,  $\rho_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa})$  — электронная плотность  $\kappa$ -го атома, центрированного в положении  $\mathbf{r}_{\kappa}$ , а  $V_{\text{ат}}$  — объем данного атома, по которому происходит интегрирование в (3.3.2). Множитель  $\exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}_{\kappa})$  играет роль фазового множителя для атомной амплитуды  $f_{\kappa}(\mathbf{S})$  и может быть вынесен за знак интеграла

$$f_{\kappa}(\mathbf{S}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}_{\kappa}) = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_{\kappa}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV. \quad (3.3.3)$$

Поэтому, не уменьшая общности, для отдельного атома можно положить  $\mathbf{r}_\kappa = 0$ , т. е. считать, что рассматриваемый атом находится в начале координат элементарной ячейки. В этом случае получим наиболее часто встречающуюся формулу для  $f_\kappa(\mathbf{S})$

$$f_\kappa(\mathbf{S}) = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_\kappa(\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV. \quad (3.3.4)$$

Отметим, что фазовый множитель необходимо учитывать при записи структурной амплитуды, где атомная амплитуда  $f_\kappa(\mathbf{S})$  вычисляется из выражения (3.3.4). Из этого выражения также видно, что функция  $f_\kappa(\mathbf{S})$  полностью определяется распределением  $\rho_\kappa(\mathbf{r})$ , которое в свою очередь зависит от характера окружения рассматриваемого атома. Поэтому можно считать, что симметрия  $\rho_\kappa(\mathbf{r})$ , а следовательно и  $f_\kappa(\mathbf{S})$ , определяются элементами симметрии точечной группы той позиции, которую занимает атом. Это обстоятельство особенно отчетливо видно из формулы (3.3.4), где рассматриваемый атом находится в начале координат и поэтому располагается либо на элементе симметрии, либо на их пересечении (если элементов несколько). В этом случае симметрия  $f_\kappa(\mathbf{S})$  определяется симметрией точечной группы этого частного положения. Отметим, что трансляционные компоненты, существующие в некоторых пространственных группах, приводят лишь к добавлению в (3.3.4) фазового множителя, зависящего от трансляции, без изменения при этом характера распределения атомной функции. Действительно, если в структуре имеется трансляция  $\mathbf{t}$ , переводящая  $\rho_\kappa(\mathbf{r})$  в  $\rho_{\kappa'}(\mathbf{r} + \mathbf{t})$ , то атомная амплитуда  $\kappa'$ -го атома, центр которого характеризуется положением  $\mathbf{t}$ , определяется интегралом

$$\begin{aligned} & \int_{V_{\text{ат}}} \rho_{\kappa'}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \exp[i2\pi\mathbf{S}(\mathbf{r} + \mathbf{t})] dV = \\ & = \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{t}) \int_{V_{\text{ат}}} \rho_\kappa(\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV = f_\kappa(\mathbf{S}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{t}). \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Рассмотрим теперь, как меняется функция  $f_\kappa(\mathbf{S})$  при воздействии на  $\rho_\kappa(\mathbf{r})$  оператора  $\hat{\mathbf{R}}$  точечной группы данного частного положения. Поскольку

$$\hat{\mathbf{R}}\rho_\kappa(\mathbf{r}) = \rho_\kappa(\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r}) = \rho_\kappa(\mathbf{r}), \quad (3.3.6)$$

то можно записать:

$$f_\kappa(\mathbf{S}) = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_\kappa(\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_\kappa(\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) dV. \quad (3.3.7)$$

Обозначив  $\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r} = \mathbf{r}'$  и учитывая, что  $\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ , выражение (3.3.7) перепишем в виде

$$f_\kappa(\mathbf{S}) = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_\kappa(\mathbf{r}') \exp[i2\pi(\mathbf{S}, \hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{r}')] dV'. \quad (3.3.8)$$

Положив, как и ранее в (3.2.24)

$$(S, \hat{R}^{-1}r') = (\hat{R}S, r'),$$

запишем (3.3.8) в форме

$$f_{\kappa}(S) = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_{\kappa}(r') \exp[i2\pi(\hat{R}S, r')] dV' = f_{\kappa}(\hat{R}S). \quad (3.3.9)$$

Таким образом, при воздействии оператора точечной группы на функцию  $\rho_{\kappa}(r)$  соответствующая атомная амплитуда  $f_{\kappa}$  отражения  $S$  преобразуется в атомную амплитуду отражения  $\hat{R}S$ . Определив действие оператора  $\hat{R}$  в виде

$$\hat{R}f_{\kappa}(S) = f_{\kappa}(\hat{R}S), \quad (3.3.10)$$

можно получить следующее общее соотношение между функциями  $\rho_{\kappa}(r)$  и  $f_{\kappa}(S)$  при воздействии на них операторов точечной группы:

$$\hat{R}f_{\kappa}(S) = \int_{V_{\text{ат}}} \hat{R}\rho_{\kappa}(r) \exp(i2\pi Sr) dV, \quad (3.3.11)$$

из которого видно, что все операторы в прямом (физическом) пространстве сохраняют свою природу и в обратном. С другой стороны, кроме операторов точечной симметрии данного частного положения в кристаллической структуре существуют и операторы пространственной симметрии ( $\hat{R}[\hat{t}]$ ), в общем случае переводящие

центр  $\kappa$ -го атома из положения  $r_{\kappa}$  в положение  $(\hat{R}[\hat{t}]r_{\kappa} = r_{\kappa'})$ . Какие при этом возникнут изменения в записи (3.3.1) структурной амплитуды  $F(S)$ ? Ранее было показано (см. выражение (3.3.5)), что наличие трансляции  $\hat{t}$  приводит лишь к появлению фазового множителя для атомной амплитуды, поэтому для выяснения вопроса о преобразовании  $f_{\kappa}(S)$  под действием элементов симметрии достаточно рассмотреть пространственные группы, не имеющие трансляционных переносов. В этом случае для  $f_{\kappa'}(S)$  можно записать (см. рис. 25):

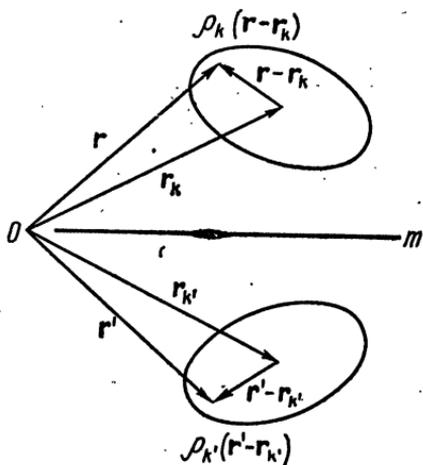


Рис. 25. К выводу формулы (3.3.13):  $O$  — начало координат,  $m$  — плоскость отражения, взятая в качестве примера действия одного из операторов  $\hat{R}$ ,  $\hat{R}(r - r_{\kappa}) = r' - r_{\kappa}'$

$$f_{\kappa'}(S) = \int_{V_{\text{ат}}} \rho_{\kappa'}(r' - r_{\kappa}') \times \exp[i2\pi S(r' - r_{\kappa}')] dV =$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_{V_{\text{ат}}} \rho_{\kappa'} (\widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r} - \widehat{\mathbf{R}}\mathbf{r}_{\kappa}) \exp [i2\pi\mathbf{S}, \widehat{\mathbf{R}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa})] dV = \\
 &= \int_{V_{\text{ат}}} \rho_{\kappa} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa}) \exp [i2\pi\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{S}, (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\kappa})] dV = f_{\kappa} (\widehat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{S}), \quad (3.3.12)
 \end{aligned}$$

или

$$f_{\kappa'} (\widehat{\mathbf{R}}\mathbf{S}) = f_{\kappa} (\mathbf{S}). \quad (3.3.13)$$

Тогда структурная амплитуда  $F(\mathbf{S})$  при наличии элементов симметрии  $(\widehat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})$  может быть записана в следующем общем виде:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{\kappa} \sum_{(\widehat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})} f_{\kappa} (\widehat{\mathbf{R}}\mathbf{S}) \exp [i2\pi\mathbf{S}, (\widehat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})\mathbf{r}_{\kappa}], \quad (3.3.14)$$

где, как и в (3.3.1), суммирование по  $\kappa$  идет по независимым атомам, а суммирование по  $(\widehat{\mathbf{R}}|\hat{\mathbf{t}})$  охватывает все операторы данной пространственной группы, включая и единичный.

Рассмотрим некоторые особенности дифракционной картины, возникающие в результате наличия анизотропии электронного распределения в атоме и симметрических соотношений (3.3.13) для  $f(\mathbf{S})$ .

Предположим, что центросимметричный кристалл содержит  $P$  независимых атомов, базисный из которых характеризуется функцией атомного рассеяния  $f_1(\mathbf{S})$ . Тогда для структурной амплитуды по аналогии с (3.3.14) можно записать:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{\substack{n=1 \\ (\widehat{\mathbf{R}}_n|\hat{\mathbf{t}})}}^P \widehat{\mathbf{R}}_n f_1(\mathbf{S}) \exp [i2\pi\mathbf{S}, (\widehat{\mathbf{R}}_n|\hat{\mathbf{t}})\mathbf{r}_n]. \quad (3.3.15)$$

Если же предположить, что атомы в кристалле имеют сферическую симметрию, то формула (3.3.15) переписется в виде

$$F(\mathbf{S}) = f_1(|\mathbf{S}|) \sum_{\substack{n=1 \\ (\widehat{\mathbf{R}}_n|\hat{\mathbf{t}})}}^P \exp [i2\pi\mathbf{S}, (\widehat{\mathbf{R}}_n|\hat{\mathbf{t}})\mathbf{r}_n], \quad (3.3.16)$$

так как в этом случае для всех операторов точечных групп  $\widehat{\mathbf{R}}_n f_1(\mathbf{S}) = f_1(\mathbf{S})$ .

Допустим, что положение «первого» атома определяется вектором  $\mathbf{r}_1$ , а его комплексная амплитуда описывается выражением

$$f_1(\mathbf{S}) = f_A + if_B, \quad (3.3.17)$$

где  $f_A$  и  $f_B$  — действительная и мнимая компоненты  $f_1(\mathbf{S})$  соответственно.

Так как центр симметрии переводит «первый» атом из положения  $\mathbf{r}_1$  в положение  $\mathbf{r}_2 = -\mathbf{r}_1$ , то его атомная амплитуда  $f_2(\mathbf{S})$  равна

$$f_2(\mathbf{S}) = \widehat{\Gamma} f_1(\mathbf{S}) = f_1(-\mathbf{S}) = f_1^*(\mathbf{S}) = f_A - if_B, \quad (3.3.18)$$

где  $\widehat{\Gamma}$  — оператор центра симметрии.

Тогда соответствующий вклад в структурную амплитуду от двух атомов, связанных центром симметрии, будет равен:

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{S}) \exp(i2\pi \mathbf{S} \mathbf{r}_1) + f_2(\mathbf{S}) \exp(i2\pi \mathbf{S} \mathbf{r}_2) = \\ = 2f_A(\mathbf{S}) \cos 2\pi \mathbf{S} \mathbf{r}_1 - 2f_B(\mathbf{S}) \sin 2\pi \mathbf{S} \mathbf{r}_1, \end{aligned} \quad (3.3.19)$$

в то время как аппроксимация  $F(\mathbf{S})$  выражением (3.3.16) дает лишь первый член правой части (3.3.19). Поэтому для рефлексов с  $\cos 2\pi \mathbf{S} \mathbf{r}_1 = 0$  сферическое приближение приводит к нулевому вкладу в структурную амплитуду от атомов, связанных центром симметрии, в то время как учет анизотропии электронной плотности атомов дает значение, равное  $\pm 2f_B(\mathbf{S})$ .

Таким образом, учет анизотропии электронной плотности в атоме в данном случае приводит к иному значению структурной амплитуды, чем для приближения сферической симметрии атомов.

#### § 4. Аномальное рассеяние рентгеновских лучей. Симметрия дифракционной картины

Как было показано в § 3 первой темы, атомная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей с учетом дисперсионных поправок  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  может быть представлена в виде (1.3.5)

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'',$$

причем мнимая часть  $\Delta f''$  принимает максимальное значение при  $\lambda = \lambda_k$ . Говорят, что в кристалле имеет место аномальное рассеяние рентгеновских лучей, или эффект аномальной дисперсии, если хотя бы для одного атома в элементарной ячейке рассматриваемого кристалла  $\Delta f'' \neq 0$ . Наличие мнимой части в выражении для атомной амплитуды приводит к принципиально иному характеру дифракционной картины по сравнению с традиционным случаем, когда длина волны падающего рентгеновского излучения лежит вдали от краев поглощения атомов исследуемого кристалла. Рассмотрим последовательно возникающие при этом изменения в выражениях для структурной амплитуды  $F(\mathbf{H})$  и структурного фактора  $|F(\mathbf{H})|^2$ . Не уменьшая общности, рассмотрим случай, когда в кристалле, содержащем  $N$  атомов в элементарной ячейке,  $P$  атомов являются аномально рассеивающими. В дальнейшем для сокращения записи действительную часть атомной амплитуды обозначим через  $f'$ , т. е.  $f_0 + \Delta f' = f'$ , а мнимую через  $f''$ , т. е.  $\Delta f'' = f''$ .

Структурную амплитуду рассеяния  $F(\mathbf{H})$  можно записать как сумму структурных амплитуд  $F_Q(\mathbf{H})$  от  $Q = N - P$  атомов, для которых эффект аномального рассеяния не проявляется и  $F_P(\mathbf{H})$  от  $P$  аномально рассеивающих атомов, т. е.

$$F(\mathbf{H}) = F_Q(\mathbf{H}) + F_P(\mathbf{H}), \quad (3.4.1)$$

причем для  $F_Q(\mathbf{H})$  и  $F_P(\mathbf{H})$  выполняются следующие соотношения<sup>1</sup>:

$$F_Q(\mathbf{H}) = \sum_{n=1}^Q f_{0,n} \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_n), \quad (3.4.2)$$

$$F_P(\mathbf{H}) = \sum_{m=1}^P (f'_m + if''_m) \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_m), \quad (3.4.3)$$

где индексы  $n$  и  $m$  нумеруют «обычные» и аномально рассеивающие атомы. Для  $F_Q(\mathbf{H})$  справедливы равенства:

$$F_Q(\mathbf{H}) = F_Q^*(-\mathbf{H}), \quad (3.4.4)$$

$$|F_Q(\mathbf{H})|^2 = |F_Q(-\mathbf{H})|^2,$$

что же касается  $|F_P(\mathbf{H})|$ , то для них в нецентросимметричных кристаллах имеет место нарушение закона Фриделя, но он соблюдается для центросимметричных кристаллов. В последнем случае при суммировании в выражении (3.4.3) по  $m$  пределы суммирования можно уменьшить вдвое и для  $F_P(\mathbf{H})$  записать:

$$F_P(\mathbf{H}) = \sum_{m=1}^{P/2} (f'_m + if''_m) \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_m) + \sum_{m=1}^{P/2} (f'_{m'} + if''_{m'}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_m) = 2 \sum_{m=1}^{P/2} (f'_m + if''_m) \cos 2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_m. \quad (3.4.5)$$

Полученное соотношение показывает, что при наличии в кристалле аномального рассеяния структурная амплитуда  $F_P(\mathbf{H})$ , а следовательно, и  $F(\mathbf{H})$  даже в случае центросимметричного кристалла являются комплексными величинами.

Для квадрата модуля  $|F_P(\mathbf{H})|^2$ , исходя из (3.4.5), легко получить

$$\begin{aligned} |F_P(\mathbf{H})|^2 &= F_P(\mathbf{H}) F_P^*(\mathbf{H}) = \\ &= 4 \sum_{m=1}^{P/2} \sum_{m'=1}^{P/2} (f'_m f'_{m'} + f''_m f''_{m'}) \cos 2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_m \cos 2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}_{m'}. \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

Так как в рассматриваемом случае приближения сферических атомов атомная амплитуда зависит только от  $(\sin \theta)/\lambda$ , то  $f(\mathbf{H}) = f(-\mathbf{H})$  и при замене вектора  $\mathbf{H}$  на обратный  $-\mathbf{H}$  выражение (3.4.6) не изменяется, т. е. для центросимметричного кристалла при аномальном рассеянии

$$|F_P(\mathbf{H})|^2 = |F_P(-\mathbf{H})|^2; \quad (3.4.7)$$

<sup>1</sup> Здесь предполагается, что неаномально рассеивающие атомы описываются атомной амплитудой  $f_0$ .

это же соотношение сохраняется и для суммарной структурной амплитуды  $F(\mathbf{H})$ . Таким образом, характер дифракционной картины относительно центра обратной решетки сохраняется, т. е. закон Фриделя остается в силе. Покажем, что это важное утверждение не выполняется для аномального рассеяния в нецентросимметричном кристалле.

В отсутствие центра симметрии комплексность величин  $F_P(\mathbf{H})$  и  $F(\mathbf{H})$  естественно остается, но, однако, вместо выражения (3.4.5) необходимо воспользоваться более общей формулой (3.4.3). Перепишем ее в следующей форме:

$$F_P(\mathbf{H}) = \sum_{m=1}^P (f'_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m - f''_m \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m) + i \sum_{m=1}^P (f'_m \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m + f''_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m). \quad (3.4.8)$$

Эту формулу можно легко преобразовать к традиционному виду для структурной амплитуды, если считать, что  $f''_m = 0$ , т. е. полагать, что в рассматриваемой кристаллической структуре нет аномально рассеивающих атомов. В противном случае, как видно из (3.4.8), под знаком суммы появляются два новых члена:  $-f''_m \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m$  и  $f''_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m$ , величины которых прямо пропорциональны мнимой части атомной амплитуды.

Умножая (3.4.8) на комплексно-сопряженную ей величину, получим выражение для  $|F_P(\mathbf{H})|^2$ :

$$|F_P(\mathbf{H})|^2 = \left[ \sum_{m=1}^P (f'_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m - f''_m \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m) \right]^2 + \left[ \sum_{m=1}^P (f'_m \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m + f''_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m) \right]^2. \quad (3.4.9)$$

Приведем его к более компактному виду, для этой цели возведем указанные суммы в квадрат. Тогда, сгруппировав соответствующие члены, получим

$$\begin{aligned} |F_P(\mathbf{H})|^2 = & \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f'_{m'} + f''_m f''_{m'}) \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_{m'} + \\ & + \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f'_{m'} + f''_m f''_{m'}) \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_{m'} + \\ & + 2 \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P f'_m f''_{m'} \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_{m'} - \\ & - 2 \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P f''_m f'_{m'} \sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_{m'}. \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

Воспользовавшись теоремой умножения тригонометрических функций, структурный фактор можно записать в виде

$$|F_P(\mathbf{H})|^2 = \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f'_{m'} + f''_m f''_{m'}) \cos 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}) + \\ + \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f''_{m'} - f''_m f'_{m'}) \sin 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}). \quad (3.4.11)^1$$

И снова, полагая  $f''_m$  и  $f''_{m'}$  равными нулю, приходим к обычной форме записи структурного фактора. Здесь важно отметить, что выражение для  $|F_P(\mathbf{H})|^2$  при аномальном рассеянии не сохраняет своего значения при замене вектора  $\mathbf{H}$  на  $-\mathbf{H}$ . Действительно,

$$|F_P(-\mathbf{H})|^2 = \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f'_{m'} + f''_m f''_{m'}) \cos 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}) - \\ - \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f''_{m'} - f''_m f'_{m'}) \sin 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}), \quad (3.4.12)$$

и поэтому

$$|F_P(\mathbf{H})|^2 + |F_P(-\mathbf{H})|^2 = \\ = 2 \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f'_{m'} + f''_m f''_{m'}) \cos 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}), \\ |F_P(\mathbf{H})|^2 - |F_P(-\mathbf{H})|^2 = \\ = 2 \sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f''_{m'} - f''_m f'_{m'}) \sin 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}). \quad (3.4.13)$$

Из этих соотношений непосредственно следует, что для нецентросимметричного кристалла

$$|F_P(\mathbf{H})|^2 \neq |F_P(-\mathbf{H})|^2. \quad (3.4.14)$$

Так как структурная амплитуда рассеяния всем кристаллом представляется в виде суммы  $F_Q(\mathbf{H})$  и  $F_P(\mathbf{H})$  (см. соотношение (3.4.1)), то

$$F(\mathbf{H}) = [F'_Q(\mathbf{H}) + F'_P(\mathbf{H})] + i[F''_Q(\mathbf{H}) + F''_P(\mathbf{H})], \quad (3.4.15)$$

$$F(-\mathbf{H}) = [F'_Q(\mathbf{H}) + F'_P(-\mathbf{H})] - i[F''_Q(\mathbf{H}) - F''_P(-\mathbf{H})].$$

<sup>1</sup> Двойная сумма  $\sum_{m=1}^P \sum_{m'=1}^P (f'_m f''_{m'} - f''_m f'_{m'}) \sin 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m + \mathbf{r}_{m'})$ , появляющаяся при разложении  $\sin 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_m \cos 2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}_{m'}$ , равна нулю, что легко доказать, группируя члены

$$(f'_m f''_{m'} - f''_m f'_{m'}) \sin 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_m + \mathbf{r}_{m'}) \text{ и } (f'_{m'} f''_m - f''_{m'} f'_m) \sin 2\pi \mathbf{H}(\mathbf{r}_{m'} + \mathbf{r}_m).$$

Здесь для записи этих формул использовались обычные обозначения действительных и мнимых частей структурных амплитуд

$$F_Q(\mathbf{H}) = F'_Q(\mathbf{H}) + iF''_Q(\mathbf{H}), \quad (3.4.16)$$

$$F_P(\mathbf{H}) = F'_P(\mathbf{H}) + iF''_P(\mathbf{H})$$

и тот факт, что для  $F_Q(\mathbf{H})$  имеют место соотношения:

$$F'_Q(\mathbf{H}) = F'_Q(-\mathbf{H}), \quad (3.4.17)$$

$$F''_Q(\mathbf{H}) = -F''_Q(-\mathbf{H}).$$

Таким образом, из (3.4.15) вытекает, что

$$F(\mathbf{H}) \neq F^*(-\mathbf{H}) \quad (3.4.18)$$

и, следовательно,

$$|F(\mathbf{H})|^2 \neq |F(-\mathbf{H})|^2. \quad (3.4.19)$$

Соотношение (3.4.19) утверждает, что в нецентросимметричных кристаллах аномальное рассеяние приводит к нарушению закона Фриделя, т. е. интенсивности рефлексов  $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  не равны друг другу. Из этого обстоятельства следует необходимость для триклинных кристаллов, имеющих пространственную группу  $P1$ , снимать полную сферу отражений, что обуславливает в ряде случаев существенное удлинение времени эксперимента. С другой стороны, указанные особенности дифракционной картины могут оказывать существенную помощь в процессе расшифровки кристаллической структуры, так как такая дифракционная картина содержит дополнительную информацию по сравнению со случаем, когда длина волны рентгеновского излучения лежит вдали от краев поглощения атомов кристалла. Останавливаться на этапах определения кристаллической структуры с использованием аномального рассеяния нецелесообразно, так как такое рассмотрение выходит за рамки этой темы; для желающих можно рекомендовать монографию [25].

Нарушение закона Фриделя приводит к иной форме записи функции  $\rho(\mathbf{r})$ . Действительно, общее выражение для  $\rho(\mathbf{r})$  (см. (3.2.16)):

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r})$$

в отсутствие аномального рассеяния преобразуется к традиционному виду:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \left[ F(0) + \sum_{\mathbf{H}>0} F(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{H}>0} F(-\mathbf{H}) \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{V} \left\{ F(0) + \sum_{\mathbf{H}>0} |F(\mathbf{H})| \exp[-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r} + i\alpha(\mathbf{H})] + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\mathbf{H}>0} |F(\mathbf{H})| \exp[i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r} - i\alpha(\mathbf{H})] \right\} = \\
&= \frac{1}{V} \left\{ F(0) + 2 \sum_{\mathbf{H}>0} |F(\mathbf{H})| \cos[2\pi\mathbf{H}\mathbf{r} - \alpha(\mathbf{H})] \right\}, \quad (3.4.20)
\end{aligned}$$

где  $\alpha(\mathbf{H})$  — фаза отражения  $hkl$ , а суммирование охватывает половину возможных значений  $\mathbf{H}$  (обозначено символом  $\mathbf{H}>0$ ). Указанный вид функции  $\rho(\mathbf{r})$  прежде всего подчеркивает одно из основных свойств электронной плотности — ее действительность (вещественность), что полностью согласуется с физическим смыслом. В случае аномального рассеяния функция  $\rho(\mathbf{r})$  утрачивает свой физический смысл, из вещественной области она переходит в поле комплексных чисел. Действительно, ввиду нарушения закона Фриделя в соотношении (3.4.20) нельзя перейти от первой части равенства ко второй, а можно лишь записать

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \left[ F(0) + \sum_{\mathbf{H}>0} F(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{H}>0} F(-\mathbf{H}) \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) \right]. \quad (3.4.21)$$

И поскольку  $F(\mathbf{H}) \neq F^*(-\mathbf{H})$ , то  $\rho(\mathbf{r})$  определена в области комплексных чисел, т. е. является комплексной величиной

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_A(\mathbf{r}) + i\rho_B(\mathbf{r}). \quad (3.4.22)^1$$

Кроме выражения (3.4.21) можно использовать и другую форму записи  $\rho(\mathbf{r})$ , которая непосредственно вытекает из (3.4.21),

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \left\{ F(0) + \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \left[ \frac{F(\mathbf{H}) + F^*(-\mathbf{H})}{2} \right] \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) + \right. \\
\left. + \sum_{\mathbf{H} \neq 0} \left[ \frac{F(\mathbf{H}) - F^*(-\mathbf{H})}{2} \right] \exp(-i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}) \right\}. \quad (3.4.23)
\end{aligned}$$

Эта форма записи удобна тем, что в отсутствие аномального рассеяния второй член обращается в нуль и преобразуется в традиционную формулу (3.2.16) для функции электронной плотности.

В заключение параграфа рассмотрим эквивалентные рефлексy при наличии в кристалле аномально рассеивающих атомов (табл. 3). Напомним, что в § 2 третьей темы было получено соотношение (3.2.26) для эквивалентных структурных амплитуд

$$F(\mathbf{H}) = \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{t}) F(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H})$$

<sup>1</sup> Очевидно, что в этом случае уже неправомерно отождествлять функцию (3.4.22) с функцией электронной плотности, означающей количество электронов в единице объема элементарной ячейки.

Эквивалентные рефлексы при наличии в кристалле anomalно  
рассеивающих атомов для нецентросимметричных точечных групп [26]

Точечные группы	$(hkl)$	$(\overline{hkl})$	Лауэвская симметрия* $(hkl) = (\overline{hkl})$
1	$hkl$	$\overline{hkl}$	$i$
2	$hkl, \overline{hkl}$	$\overline{hkl}, hkl$	$2/m$
$m$	$hkl, \overline{hkl}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl}$	$2/m$
$mm2$	$hkl, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$2/m 2/m 2/m$
222	$hkl, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$2/m 2/m 2/m$
$\overline{4}$	$hkl, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$4/m$
4	$hkl, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}, \overline{hkl}$	$4/m$
$\overline{4}2m$	$hkl, \overline{hkl} + \overline{4}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \overline{4}$	$4/m 2/m 2/m$
$\overline{4}m2$	$hkl, \overline{hkl} + \overline{4}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \overline{4}$	$4/m 2/m 2/m$
$4mm$	$hkl, \overline{hkl} + \overline{4}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \overline{4}$	$4/m 2/m 2/m$
422	$hkl, \overline{hkl} + \overline{4}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \overline{4}$	$4/m 2/m 2/m$
3	$hkl, ihl, kil$	$\overline{hkl}, \overline{ihl}, \overline{kil}$	$\overline{3}$
Примитивная Ромбоэдрическая	$hkl, khl, lkh$	$\overline{hkl}, \overline{klh}, \overline{lhk}$ (цикл. перестановка)	
$3m1$	$hkl, \overline{hkl} + 3$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + 3$	$\overline{3} 2/m$
$31m$	$hkl, \overline{hkl} + 3$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + 3$	
$3m$ (Ромбоэдрическая)	$hkl, \overline{hkl} + \text{цикл.}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \text{цикл.}$	
312	$hkl, \overline{hkl} + 3$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + 3$	$\overline{3} 2/m$
321	$hkl, \overline{hkl} + 3$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + 3$	
32 (Ромбоэдрическая)	$hkl, \overline{hkl} + \text{цикл.}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \text{цикл.}$	
6	$hkl, ihl, kil, \overline{hkl},$ $\overline{ihl}, \overline{kil}$	$\overline{hkl}, \overline{ihl}, \overline{kil}, \overline{hkl},$ $ihl, kil$	$6/m$
$\overline{6}$	$hkl, ihl, kil, \overline{hkl}, \overline{ihl},$ $\overline{kil}$	$\overline{hkl}, \overline{ihl}, \overline{kil}, \overline{hkl},$ $\overline{ihl}, \overline{kil}$	$6/m$
622	$hkl, \overline{hkl} + 6$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + 6$	$6/m 2/m 2/m$
$6mm$	$hkl, \overline{hkl} + 6$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + 6$	$6/m 2/m 2/m$
$\overline{6}m2$	$hkl, \overline{hkl} + \overline{6}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \overline{6}$	$6/m 2/m 2/m$
$\overline{6}2m$	$hkl, \overline{hkl} + \overline{6}$	$\overline{hkl}, \overline{hkl} + \overline{6}$	
23	то же, что и 222 + цикл. перестановка		$2/m \overline{3}$
432	то же, что и 422 + цикл. перестановка		$4/m \overline{3} 2/m$
$\overline{4}3m$	то же, что и $\overline{4}2m$ + цикл. перестановка		$4/m \overline{3} 2/m$

\* В зарубежной литературе дифракционную симметрию часто называют лауэвской симметрией, а классы дифракционной симметрии — классами Лауэ.

Примечание. Точечные группы  $\overline{4}2m$ ,  $3m$ ,  $32$ ,  $\overline{6}m2$  даны в нескольких установках.

или применительно к структурным факторам (см. (3.2.28))

$$|F(\mathbf{H})|^2 = |F(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{H})|^2.$$

Можно утверждать, что эти соотношения сохранятся и при наличии в кристалле аномально рассеивающих атомов. Действительно, так как структурная амплитуда  $F(\mathbf{H})$  в этом случае представляется суммой амплитуд  $F_Q(\mathbf{H})$  и  $F_P(\mathbf{H})$  (см. (3.4.1) — (3.4.3)) и для каждой из них справедливо соотношение (3.2.26) (предполагается, что  $f_m''(\mathbf{H}) = f_m''(|\mathbf{H}|)$ ), то оно верно также и для  $F(\mathbf{H})$ .

Из изложенного выше следует, что симметрия дифракционной картины аномально рассеивающих кристаллов описывается 32 точечными группами, причем 11 centrosимметричных точечных групп описывают centrosимметричные кристаллы, а остальные — неcentrosимметричные, т. е. эффект аномального рассеяния позволяет однозначно определить точечную группу кристалла<sup>1</sup>.

Последнее обстоятельство имеет существенное преимущество перед традиционным случаем обычного (неаномального) рассеяния, когда симметрия дифракционной картины описывается 11 centrosимметричными точечными группами и нельзя однозначно решить вопрос о наличии (или отсутствии) центра симметрии исследуемого кристалла. Однако, даже если априори известно, что кристалл не обладает центром симметрии, и то не всегда можно однозначно определить его точечную группу. Например, для трех точечных моноклинных групп  $C_s = m$ ,  $C_2 = 2$  и  $C_{2h} = 2/m$  симметрия дифракционной картины описывается группой  $C_{2h} = 2/m$ , и если даже известно (из других исследований), что кристалл не обладает центром симметрии, то все же нельзя однозначно решить вопрос, к какой группе —  $C_s = m$  или  $C_2 = 2$  — относится кристалл.

---

<sup>1</sup> Подчеркнем еще раз, что под симметрией дифракционной картины следует понимать симметрию  $|F|^2$ -тела, а не симметрию отдельных рентгенограмм, полученных разными методами съемки.

## Тема 4

# Влияние теплового движения атомов на интенсивность рентгеновских дифракционных отражений

### Краткое содержание темы

Атомы в кристалле находятся в тепловом движении. При этом смещение  $u(\kappa l, t)$   $\kappa$ -го атома, находящегося в  $l$ -й элементарной ячейке ( $l=1, 2, \dots, N$ ) в момент времени  $t$  из своего положения равновесия  $r(\kappa l)$ , определяется суперпозицией воздействий всех возможных в кристалле  $3nN$  индивидуальных колебаний ( $n$  — число атомов в элементарной ячейке), характеризующихся частотой  $\omega_j(\mathbf{q})$ , поляризационным вектором  $\mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q})$  и энергией  $E_j(\mathbf{q})$ ;

$$u(\kappa l, t) = (Nm_\kappa)^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} \left( \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right)^{1/2} \mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q}) \exp\{\mathbf{q}r(\kappa l) - \omega_j(\mathbf{q})t\}.$$

Здесь волновой вектор  $\mathbf{q}$  принимает  $N$  значений в первой зоне Бриллюэна,  $m_\kappa$  — масса  $\kappa$ -го атома, а индекс  $j$  ( $j=1, \dots, 3n$ ) нумерует моды колебаний с волновым вектором  $\mathbf{q}$ .

Учет смещения  $u(\kappa l, t)$  в формуле для интенсивности рассеянного излучения  $I(\mathbf{Q})$  ( $\mathbf{Q}$  — вектор рассеяния) приводит к тому факту, что кроме брэгговского рассеяния  $I_0(\mathbf{Q})$ , возникающего при  $\mathbf{Q}=2\pi\mathbf{H}$ , имеет место также и тепловое диффузное рассеяние (ТДР) — однофононное  $I_1(\mathbf{Q})$ , двухфононное  $I_2(\mathbf{Q})$ , ..., появляющееся при условиях  $\mathbf{Q}=2\pi\mathbf{H}+\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{Q}=2\pi\mathbf{H}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'$ , ... соответственно при этом  $I(\mathbf{Q})=I_0(\mathbf{Q})+I_1(\mathbf{Q})+I_2(\mathbf{Q})+\dots$

Кроме того, учет смещения  $u(\kappa l, t)$  приводит к понижению интенсивности брэгговского рассеяния (по сравнению со случаем, когда тепловые колебания атомов отсутствуют), так как в выражении для структурной амплитуды  $F(\mathbf{Q})$  функция атомного рассеяния  $f_\kappa(\mathbf{Q})$  умножается на температурный фактор  $T_\kappa(\mathbf{Q}) = \exp[-W_\kappa(\mathbf{Q})]$ , где

$$W_\kappa(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2Nm_\kappa} \sum_{j\mathbf{q}} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q})|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}.$$

В гармоническом приближении  $T_\kappa(\mathbf{H}) = \exp(-h^2\beta h) = \exp(-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$ ; здесь шесть коэффициентов  $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$  симметричной матрицы  $\beta$  анизотропного температурного фактора  $T_\kappa(\mathbf{H})$  в структурном анализе являются уточняемыми параметрами в МНК. В изотропном случае  $W_\kappa = B_\kappa \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ , где  $B$  — фактор  $\kappa$ -го атома  $B_\kappa = 8\pi^2 \langle u^2(\kappa) \rangle$ .

а  $\langle u^2(\kappa) \rangle$  — среднеквадратичное смещение атома  $\kappa$  в любом направлении.

Теоретическое вычисление температурного фактора  $T_s(\mathbf{H})$  в ангармоническом приближении возможно лишь в простых случаях, поэтому в структурном анализе в разложении

$$T_s(\mathbf{H}) = \exp(-b_s^{ij} h_i h_j - ic_s^{ijk} h_i h_j h_k + d_s^{ijkl} h_i h_j h_k h_l - \dots),$$

учитывающем ангармонические члены  $c_s^{ijk} h_i h_j h_k, d_s^{ijkl} h_i h_j h_k h_l, \dots$ , коэффициенты  $c_s^{ijk}, d_s^{ijkl}, \dots$ , являющиеся компонентами симметричного по всем индексам тензора третьего и четвертого рангов соответственно (суммирование в  $T_s(\mathbf{H})$  идет по индексам  $i, j, k, l = 1, 2, 3$ ), также рассматриваются как уточняемые параметры. Причем их количество существенно увеличивается по сравнению с гармоническим приближением, однако учет точечной симметрии положений атомов позволяет уменьшить их число. В данной теме приведены соответствующие таблицы.

Количество уточняемых параметров при описании тепловых колебаний также можно уменьшить, если  $\kappa$ -ю молекулу в молекулярном кристалле рассматривать как «жесткое тело» и ее смещения характеризовать с помощью векторов трансляционного  $\mathbf{u}(\kappa)$  и либрационного (углового)  $\theta(\kappa)$  движений. Такое описание приводит к тому, что для учета тепловых колебаний в модели жесткого тела необходимо знание трансляционной  $\mathbf{T}(\kappa) = \langle \mathbf{u}(\kappa) \mathbf{u}^T(\kappa) \rangle$ , либрационной  $\mathbf{L}(\kappa) = \langle \theta(\kappa) \theta^T(\kappa) \rangle$  и трансляционно-либрационной  $\mathbf{S}(\kappa) = \langle \mathbf{u}(\kappa) \theta^T(\kappa) \rangle$  молекулярных матриц (символ  $\langle \cdot \rangle$  означает усреднение колебаний по времени). Их элементы могут быть получены в процессе уточнения МНК либо непосредственно, либо из коэффициентов  $\beta_{ij}$  анизотропного теплового фактора индивидуальных атомов. Учет симметрии точечных групп сокращает число независимых элементов матриц  $\mathbf{T}, \mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$ .

Так как волновой вектор  $\mathbf{q}$  принимает  $N$  значений в первой зоне Бриллюэна, то интенсивность ТДР в обратном пространстве практически распределена непрерывно и ее величина часто превышает значение фона и, следовательно, дает вклад в измеряемую интегральную интенсивность  $E_{\text{изм}}$  брэгговского отражения. В результате этого  $E_{\text{изм}}$  оказывается больше истинной интенсивности брэгговского пика  $E_0$  на величину  $\alpha E_0$ , т. е.  $E_{\text{изм}}(\mathbf{H}) = E_0(\mathbf{H}) \times (1 + \alpha(H))$ . Учет поправки  $\alpha(H)$  на ТДР в большинстве случаев прецизионных исследований необходим. Величина  $\alpha(H)$  может быть вычислена для разных методов сканирования, но ее определение требует знания упругих постоянных кристалла. Игнорирование поправки на ТДР приводит к искажению тепловых параметров атомов.

## § 1. Тепловые колебания. Основные понятия

Рентгеноструктурные экспериментальные данные всегда относятся к атомам, находящимся в тепловом движении, и кристаллограф должен знать, как объяснить эффекты этого движения, что-

бы выделить максимум информации из экспериментальных результатов. Освободиться от теплового движения, используя низкотемпературное оборудование [27], сложно и не всегда возможно, поэтому учет поправки на тепловое движение атомов — необходимое условие решения прецизионных рентгеноструктурных задач.

Следуя Виллису и Прайеру [28], рассмотрим, каким образом можно описать тепловые колебания атомов в молекулах и кристаллах.

Предположим, что изолированная молекула содержит  $n$  атомов. Тогда для описания смещений атомов из положений равновесия необходимо  $3n$  координат в произвольной декартовой системе. Если символ  $\kappa$  будет нумеровать атомы молекулы ( $1 \leq \kappa \leq n$ ), тогда  $n$  смещений могут быть записаны посредством  $n$  отдельных трехмерных векторов  $\mathbf{u}(\kappa)$  (или одним  $3n$ -мерным вектором  $\mathbf{u}$  с  $3n$  компонентами). Силы, действующие между атомами, есть функции атомных смещений. В гармоническом приближении силы линейно связаны с атомными смещениями, т. е. не зависят от второй и более высоких степеней смещения. Тогда сила, действующая на атом  $\kappa$  со стороны атома  $\kappa'$ , имеет вид

$$\mathbf{F}(\kappa) = -\Phi(\kappa\kappa')\mathbf{u}(\kappa'), \quad (4.1.1)$$

где  $\Phi(\kappa\kappa')$  — так называемая силовая матрица<sup>1</sup>. Ее элемент  $\Phi_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa')$  определяет силу, действующую на атом  $\kappa$  в направлении оси  $\alpha$ , когда атом  $\kappa'$  смещается в направлении оси  $\alpha'$ . Эта матрица может быть введена следующим образом. Запишем потенциальную энергию всей молекулы  $V$  в виде ряда Тэйлора по степеням атомного смещения:

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{\kappa\alpha} \left( \frac{\partial V}{\partial u_{\alpha}(\kappa)} \right)_0 u_{\alpha}(\kappa) + \sum_{\kappa\alpha} \sum_{\kappa'\alpha'} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\kappa) \partial u_{\alpha'}(\kappa')} \right)_0 \times \\ \times u_{\alpha}(\kappa) u_{\alpha'}(\kappa') + \dots \\ (\alpha, \alpha' = 1, 2, 3; \kappa = 1, 2, \dots, n). \quad (4.1.2)$$

Здесь индексы  $\alpha$  и  $\alpha'$  нумеруют три координатные оси, подстрочный индекс «нуль» около каждой производной показывает, что она берется в точке положения равновесия. Так как минимум энергии соответствует положению равновесия всех атомов, то в точке равновесия  $\left( \frac{\partial V}{\partial u_{\alpha}(\kappa)} \right)_0 = 0$  и первая сумма обращается в нуль.

В гармоническом приближении по определению все члены выше квадратичного также обращаются в нуль. Выбирая уровень отсчета потенциальной энергии равным потенциальной энергии равновесной конфигурации  $V_0=0$ , окончательно получим

$$2V = \sum_{\kappa\alpha} \sum_{\kappa'\alpha'} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\kappa) \partial u_{\alpha'}(\kappa')} \right)_0 u_{\alpha}(\kappa) u_{\alpha'}(\kappa'). \quad (4.1.3)$$

<sup>1</sup> В данной теме в соответствии с принятыми обозначениями матрицы обозначены полужирным шрифтом. Их не следует путать с векторами, имеющими такой же шрифт.

Отсюда выражение для  $\alpha$ -й компоненты силы, действующей на атом  $\kappa$  при смещении атома  $\kappa'$  в  $\alpha'$ -направлении, запишется:

$$F_{\alpha}(\kappa) = - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\kappa) \partial u_{\alpha'}(\kappa')} \right)_0 u_{\alpha'}(\kappa'), \quad (4.1.4)$$

и, следовательно,  $\alpha\alpha'$ -элемент матрицы  $\Phi(\kappa\kappa')$  представляется как

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(\kappa\kappa') = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(\kappa) \partial u_{\alpha'}(\kappa')} \right)_0. \quad (4.1.5)$$

В этих рассуждениях используется не только гармоническое, но также и адиабатическое приближение, которое предполагает, что электронная система мгновенно следует за смещением ядра и поэтому можно говорить об атоме как о целом.

Располагая силовой матрицей  $\Phi(\kappa\kappa')$ , можно записать уравнение Ньютона для движения атома  $\kappa$  с массой  $m_{\kappa}$ :

$$m_{\kappa} \ddot{\mathbf{u}}(\kappa, t) = - \sum_{\kappa'} \Phi(\kappa\kappa') \mathbf{u}(\kappa', t). \quad (4.1.6)$$

Для осцилляционного смещения  $\mathbf{u}(\kappa, t)$  полагаем зависимость от времени в виде  $\exp(-i\omega t)$ , т. е.

$$\mathbf{u}(\kappa, t) = \mathbf{U}(\kappa) \exp(-i\omega t), \quad (4.1.7)$$

где  $\mathbf{U}(\kappa)$  обозначает амплитуду колебаний, а  $\omega$  — их частоту<sup>1</sup>. Уравнение движения приобретает вид

$$m_{\kappa} \omega^2 \mathbf{U}(\kappa) = \sum_{\kappa'} \Phi(\kappa\kappa') \mathbf{U}(\kappa'). \quad (4.1.8)$$

Переходя от  $n$  трехмерных векторов  $\mathbf{U}(\kappa)$  к единственному  $3n$ -мерному вектору  $\mathbf{U}(j)$  ( $1 \leq j \leq 3n$ ), матричное уравнение (4.1.8) можно свести к задаче на собственные значения, метод решения которой подробно описан в математических руководствах по линейной алгебре [29]<sup>2</sup>. Собственными значениями уравнения (4.1.8) будут частоты  $\omega_j^2$ , а собственные векторы принято записывать в виде  $\mathbf{U}(j) = |\mathbf{A}(j)| \mathbf{e}(j)$ , где  $\mathbf{e}(j)$  — ортогональные единичные собственные векторы,  $|\mathbf{A}(j)|$  — скалярная константа, характеризующая амплитуду собственного вектора.

Иначе, уравнение (4.1.8) можно рассматривать как систему однородных линейных алгебраических уравнений порядка  $3n$ . Как известно, такая система имеет нетривиальное решение при условии, что ее детерминант обращается в нуль. Это приводит к одно-

<sup>1</sup> Естественно, что только действительная часть (4.1.7) описывает реальные смещения атомов.

<sup>2</sup> Решение матричного уравнения вида  $\mathbf{M}\mathbf{U} = \omega^2 \mathbf{U}$  ( $\mathbf{U}$  — собственный вектор, а  $\omega^2$  — собственные значения) — часто встречающаяся задача в физике и квантовой химии (здесь уместно заметить, что уравнение Шредингера  $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ , записанное в матричной форме, как раз относится к типу рассматриваемых уравнений), поэтому читателю, не знакомому с этим вопросом, полезно изучить рекомендованную литературу. В качестве дополнения можно указать упомянутую монографию [28], где в приложении в кратком виде рассмотрен этот вопрос.

му алгебраическому уравнению степени  $3n$ , корнями которого будут  $3n$  действительных положительных величин  $\omega_j^2$ , называемые собственными частотами.

Колебания атомов зависят друг от друга. В теоретической механике доказывается [30], что систему связанных колеблющихся частиц (атомов) всегда можно рассматривать как систему такого же числа независимых частиц, но в других обобщенных координатах. При этом  $3n$  независимых колебаний называются нормальными модами системы.

Полная амплитуда колебания  $\kappa$ -го атома  $U(\kappa)$  получается посредством суммирования амплитуд индивидуальных мод  $U(\kappa, j)$ :

$$U(\kappa) = m_{\kappa}^{-1/2} \sum_j U(\kappa, j) = m_{\kappa}^{-1/2} \sum_j |A(j)| e(\kappa, j), \quad (4.1.9)$$

где  $e(\kappa, j)$  — трехмерный вектор, представляющий  $\kappa$ -ю компоненту собственного ( $3n$ -мерного) вектора  $e(j)$ ,  $e(\kappa, j)$  известен как поляризационный вектор  $\kappa$ -го атома, колеблющегося в моде ( $j$ ). Атомное смещение является результатом суперпозиции всех  $3n$  нормальных мод, поэтому (4.1.7) примет вид

$$u(\kappa, t) = m_{\kappa}^{-1/2} \sum_j |A(j)| e(\kappa, j) \exp(-i\omega_j t). \quad (4.1.10)$$

Можно показать [28], что энергия ( $j$ )-й моды выражается следующим образом:

$$E_j = \omega_j^2 |A(j)|^2, \quad (4.1.11)$$

т. е. для атомного смещения окончательно получаем

$$u(\kappa, t) = m_{\kappa}^{-1/2} \sum_j \left( \frac{E_j}{\omega_j^2} \right)^{1/2} e(\kappa, j) \exp(-i\omega_j t). \quad (4.1.12)$$

Перейдем от молекулы к кристаллическому твердому телу. В пределе больших длин волн колебания в кристалле описываются классической теорией упругости, где твердое тело представляется как континуум, обладающий макроскопическими упругими константами. В таком теле в данном направлении распространяются три звуковые волны: одна продольная и две поперечные, однако это описание недостаточно для колебаний с малыми длинами волн в многоатомных кристаллах. Кристалл можно представить в виде гигантской молекулы, т. е. системы независимых  $3nN$  линейных гармонических осцилляторов ( $n$  — число атомов в элементарной ячейке,  $N$  — число ячеек в кристалле). Но в отличие от молекулы кристалл обладает периодичностью. Из свойств периодичности вытекает, что одинаковые атомы в разных элементарных ячейках будут иметь одинаковые амплитуды колебаний. Поэтому совокупность  $3nN$  линейных гармонических колебаний можно представить как комбинацию выражений вида

$$u(\kappa l, t) = U(\kappa, \mathbf{q}) \exp \{i[\mathbf{q}\mathbf{r}(\kappa l) - \omega(\mathbf{q})t]\}, \quad (4.1.13)$$

соответствующих бегущим плоским монохроматическим волнам с волновым вектором  $\mathbf{q}$ , где  $\mathbf{u}(\kappa l, t)$  — вектор смещения  $\kappa$ -го атома в  $l$ -й ячейке из равновесного положения  $\mathbf{r}(\kappa l)$ . Смещение, как видно из (4.1.13), теперь зависит от волнового вектора  $\mathbf{q}$  бегущей волны<sup>1</sup>. Направление вектора совпадает с направлением распространения волны, его модуль равен  $2\pi/\lambda$ .<sup>2</sup> Амплитуда  $U(\kappa, \mathbf{q})$  волны  $\mathbf{q}$  определяет максимальное смещение атома ( $\kappa l$ ), и направление этого смещения не зависит от номера ячейки  $l$  вследствие периодичности кристалла. Иначе можно сказать, что каждой такой волне соответствуют  $3n$  степеней свободы — по числу независимых компонент вектора  $U(\kappa, \mathbf{q})$ . Следовательно, для каждого заданного значения  $\mathbf{q}$  частота  $\omega$  может иметь  $3n$  различных значений, т. е.  $\omega = \omega(\mathbf{q})$  — многозначная функция волнового вектора, обладающая  $3n$  ветвями. Среди этих  $3n$  ветвей должны быть такие, которые соответствуют трем обычным упругим (звуковым) волнам в кристалле. Их отличительной особенностью является обращение частоты в нуль при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Эти три ветви колебания называются акустическими. В остальных  $3n - 3$  типах волн частота не обращается в нуль при  $\mathbf{q} = 0$ , а стремится к постоянному значению. Эти колебания решетки называются оптическими. Акустические волны соответствуют колебаниям ячеек друг относительно друга, а оптические описывают колебания атомов в ячейке.

Волновой вектор  $\mathbf{q}$  обладает следующей важной особенностью. Он определен с точностью до любого вектора обратной решетки  $\mathbf{H}$ , умноженного на  $2\pi$ . Поэтому в каждой ветви функции  $\omega(\mathbf{q})$  достаточно рассматривать значения, лежащие в некотором определенном интервале размером  $2\pi\mathbf{H}$ . А именно, если выбрать оси координат по трем основным периодам обратной решетки, то достаточно рассматривать значения трех компонент волнового вектора в интервалах

$$-\pi a^* \leq q_x \leq \pi a^*, \quad -\pi b^* \leq q_y \leq \pi b^*, \quad -\pi c^* \leq q_z \leq \pi c^*. \quad (4.1.14)$$

Другими словами, для вектора  $\mathbf{q}/(2\pi)$  надо брать все его возможные значения, лежащие в одной ячейке обратной решетки. Эти значения равномерно распределены в обратном пространстве, а их число в одной ячейке равно  $N$ . В качестве этой ячейки обычно выбирают ячейку Вигнера — Зейтца в обратном пространстве и называют ее первой зоной Бриллюэна<sup>3</sup>. Зависимость  $\omega(\mathbf{q})$  называ-

<sup>1</sup> Появление в (4.1.13) в отличие от (4.1.7) зависимости от  $\mathbf{q}$  есть принципиальный момент при переходе от молекулы к кристаллу. Подобная ситуация также реализуется, например, при рассмотрении энергетических уровней молекулы и кристалла. Если в первом случае одноэлектронные волновые функции  $\psi(\mathbf{r})$  являются численными значениями (при данном  $\mathbf{r}$ ), то во втором — функциями от  $\mathbf{q}$ , т. е.  $\psi(\mathbf{q}|\mathbf{r})$ , или в более принятых в физике твердого тела обозначениях  $\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ .

<sup>2</sup> Часто для волнового вектора  $\mathbf{q}$  принимается  $|\mathbf{q}| = 1/\lambda$ , а не  $2\pi/\lambda$  (см., например, § 4 первой темы), кроме того, для волнового вектора также используют и иное обозначение, а именно  $\mathbf{k}$ .

<sup>3</sup> Понятия о ячейке Вигнера—Зейтца в первой зоне Бриллюэна широко используются в физике твердого тела, например при расчете энергетической зон-

ется законом дисперсии, или фононным спектром. С точки зрения квантовой теории квантовые свойства волн проявляются в том, что существует наименьшая порция энергии колебаний кристалла с данной частотой. Квант энергии упругой волны называется фононом. Поэтому вместо волн, под действием которых атомы испытывают в каждый момент времени определенное смещение, в квантовой теории твердого тела вводится понятие фононов, как распространяющихся по решетке «квазичастиц», обладающих определенными энергиями, частотами и направлением движения. Энергия фонона равна  $E = \hbar\omega$ , а его импульс  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$  ( $\hbar$  — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ). Отметим, что фононы с импульсом  $\mathbf{p}_1 = \hbar\mathbf{q}$  и  $\mathbf{p}_2 = \hbar(\mathbf{q} + 2\pi\mathbf{H})$  физически эквивалентны<sup>1</sup>.

Вернемся к нашей задаче описания смещений атомов при тепловом движении в кристалле. Для расчета амплитуды тепловых волн необходимо снова записать потенциальную энергию кристалла в виде (4.1.2), но суммирование в этом выражении будет вестись не только по  $\kappa$  и  $\alpha$ , но и по  $l$ . От  $l$  зависит и силовая матрица, которая войдет в уравнение Ньютона для  $\mathbf{u}(\kappa l, t)$ . Решение этого уравнения опять приведет к задаче на собственные значения. Однако каждое собственное значение  $\omega$  теперь зависит от  $\mathbf{q}$  и данному  $\mathbf{q}$  будет соответствовать  $3n$ -мерный собственный вектор  $\mathbf{e}(j\mathbf{q})$ , определяющий ветви закона дисперсии. Индекс  $j$  нумерует эти ветви. Каждая ветвь содержит  $N$  частот, соответствующих  $N$  точкам зоны Бриллюэна. Таким образом, окончательное выражение для смещения атомов в кристалле представляет собой суперпозицию смещений всех  $3nN$  мод колебаний и дается выражением

$$\mathbf{u}(\kappa l, t) = (Nm_\kappa)^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} \left( \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right)^{1/2} \mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q}) \exp \{i[\mathbf{q}\mathbf{r}(\kappa l) - \omega_j(\mathbf{q})t]\}. \quad (4.1.15)$$

Здесь суммирование идет по  $3nN$  модам колебаний;  $E_j(\mathbf{q})$  — средняя энергия моды ( $j\mathbf{q}$ );  $\omega_j(\mathbf{q})$  ее частота;  $m_\kappa$  — масса  $\kappa$ -го атома;  $\mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q})$  — вектор поляризации моды ( $j\mathbf{q}$ ) для атома  $\kappa$ , индекс  $j$  нумерует ветви фононного спектра ( $j=1, 2, \dots, 3n$ ), а вектор  $\mathbf{q}$  пробегает  $N$  равноотстоящих значений в первой зоне Бриллюэна.

Энергия  $E_j(\mathbf{q})$   $j$ -й ветви закона дисперсии дается следующим выражением:

$$E_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \left\{ \frac{1}{2} + \left[ \exp \left( \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{q})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \right\}, \quad (4.1.16)$$

где  $\hbar = h/(2\pi)$ ;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура Кельвина.

ной структуры кристаллов. Для желающих детально познакомиться с этими понятиями можно рекомендовать книгу [31].

<sup>1</sup> Понятие о фононах является одним из фундаментальных понятий квантовой теории твердого тела. Для более детального ознакомления с ним можно воспользоваться книгой [32].

При высоких температурах  $k_B T \gg \hbar \omega_j$  и выражение (4.1.16) переходит в простую зависимость энергии  $E_j$  от  $T$ :

$$E_j = k_B T, \quad (4.1.17)$$

которая в дальнейшем часто используется.

## § 2. Выражение для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при учете тепловых колебаний атомов

Часто при выводе соотношений, используемых в рентгеноструктурном анализе, предполагается, что атомы или группы атомов жестко закреплены в своих положениях. Такое допущение значительно упрощает вывод основных соотношений, касающихся интенсивности брэгговских отражений.

Ясно, что тепловые колебания атомов приводят к изменениям в дифракционной картине. Причем анализ экспериментальных фактов показал, что в первом приближении учет колебаний атомов сказывается лишь на изменении интенсивностей брэгговских отражений, а не на их уширении или смещении.

Принимая во внимание это обстоятельство, можно предположить, что поправка на тепловые колебания изменит формулу для структурной амплитуды следующим образом:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{\kappa=1}^n f_{\kappa}(\mathbf{H}) T_{\kappa}(\mathbf{H}) \exp(i2\pi \mathbf{H} \mathbf{r}(\kappa)), \quad (4.2.1)^1$$

где суммирование ведется по всем атомам ячейки, а величина  $T_{\kappa}$ , определяющая влияние температуры на функцию атомного рассеяния  $f_{\kappa}$  покоящегося атома, называется температурным фактором атома.

Рассмотрим строгий учет влияния тепловых колебаний атомов в решетке на дифракционную картину.

Пусть равновесное положение  $\kappa$ -го атома в  $l$ -й ячейке есть

$$\mathbf{r}(\kappa l) = \mathbf{r}(\kappa) + \mathbf{r}(l), \quad (4.2.2)$$

где  $\mathbf{r}(l)$  — определяет положение начала  $l$ -й ячейки, а  $\mathbf{r}(\kappa)$  — положение  $\kappa$ -го атома в элементарной ячейке. Мгновенное смещение  $\mathbf{u}(\kappa l, t)$  из этого положения, возникающее благодаря тепловому движению, дается формулой (4.1.15)<sup>2</sup>:

$$\mathbf{u}(\kappa l) = (Nm_{\kappa})^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} \left( \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \right)^{1/2} \mathbf{e}(\kappa, j\mathbf{q}) \exp\{i[\mathbf{q}\mathbf{r}(\kappa l) - \omega_j(\mathbf{q})t]\}.$$

<sup>1</sup> В литературе, посвященной вопросам учета тепловых колебаний атомов при дифракции рентгеновских лучей в кристалле, рассеивающий вектор часто обозначают как  $\mathbf{H}$ , так и  $\mathbf{Q}$ . Между ними при условии брэгговского отражения имеет место следующее соотношение:  $\mathbf{H} = \mathbf{Q}/(2\pi)$  (см., например [28]). Ниже в этой теме будут использованы оба этих обозначения.

<sup>2</sup> Здесь для сокращения записи опущен индекс  $l$  в  $\mathbf{u}(\kappa l, t)$ , означающий временную зависимость смещения атома  $\kappa$  в кристалле.

Используя тот факт, что электроны мгновенно следуют за смещением ядер (адиабатическое приближение), представим полное распределение электронов суперпозицией их распределений для индивидуальных атомов, локализованных в положениях  $\mathbf{r}(\kappa l) + \mathbf{u}(\kappa l)$ . Тогда интенсивность рассеяния, равная средней величине квадрата модуля амплитуды рассеяния, есть

$$I(\mathbf{Q}) = \langle Y^*(\mathbf{Q}) Y(\mathbf{Q}) \rangle, \quad (4.2.3)$$

где

$$Y(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa l} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp\{i\mathbf{Q}[\mathbf{r}(\kappa l) + \mathbf{u}(\kappa l)]\}, \quad (4.2.4)$$

а среднее берется за период времени много больший, чем период колебаний атомов.

Тогда

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) f_{\kappa'}^*(\mathbf{Q}) \exp\{i\mathbf{Q}[\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l')]\} \times \\ \times \langle \exp\{i\mathbf{Q}[\mathbf{u}(\kappa l) - \mathbf{u}(\kappa' l')]\} \rangle. \quad (4.2.5)$$

В выражении (4.2.5) величина  $\langle \exp\{i\mathbf{Q}[\mathbf{u}(\kappa l) - \mathbf{u}(\kappa' l')]\} \rangle$  характеризует уменьшение интенсивности дифракционного отражения, вызванное смещениями  $\mathbf{u}(\kappa l)$  и  $\mathbf{u}(\kappa' l')$  атомов в результате тепловых колебаний. Эта величина носит название фактора Дебая—Уоллера<sup>1</sup>.

Для гармонического приближения справедливо соотношение [28, с. 92]:

$$\langle \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{u}) \rangle_i = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q}\mathbf{u})^2 \rangle\right), \quad (4.2.6)$$

и, следовательно, фактор Дебая—Уоллера выражается как

$$\exp\left\{-\frac{1}{2} \langle |\mathbf{Q}[\mathbf{u}(\kappa l) - \mathbf{u}(\kappa' l')]|^2 \rangle\right\}. \quad (4.2.7)$$

Подставив в (4.2.7) выражение (4.1.15) для  $\mathbf{u}(\kappa l)$  получим

$$\exp\left\{-\frac{1}{2} \langle |(Nm_{\kappa})^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} \mathbf{Qe}(\kappa, j\mathbf{q}) \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}\right)^{1/2} \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r}(\kappa l) - \omega_j(\mathbf{q})t)] - \right. \\ \left. - (Nm_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} \mathbf{Qe}(\kappa', j\mathbf{q}) \left(\frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}\right)^{1/2} \exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r}(\kappa' l') - \omega_j(\mathbf{q})t)]|^2 \rangle\right\}. \quad (4.2.8)$$

Фазы всех мод ( $j\mathbf{q}$ ) независимы друг от друга, поэтому при усреднении по времени вклад перекрестных членов будет равен нулю. Показатель экспоненты разобьется на четыре члена в соот-

<sup>1</sup> В отечественной литературе этот фактор также называют фактором Дебая—Уоллера.

ветствии с общей формулой  $|a-b|^2 = |a|^2 - ab^* - a^*b + |b|^2$ :

$$I (Nm_{\kappa})^{-1} \sum_{jq} |\mathbf{Qe}(\kappa, jq)|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})},$$

$$IV (Nm_{\kappa'})^{-1} \sum_{jq} |\mathbf{Qe}(\kappa', jq)|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})},$$

$$II - N^{-1} (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{jq} (\mathbf{Qe}(\kappa, jq)) \times \\ \times (\mathbf{Qe}^*(\kappa', jq)) \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \exp\{i\mathbf{q}[\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l')]\}, \quad (4.2.9)$$

$$III - N^{-1} (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{jq} (\mathbf{Qe}^*(\kappa, jq)) \times \\ \times (\mathbf{Qe}(\kappa', jq)) \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \exp\{-i\mathbf{q}[\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l')]\}.$$

Введем следующее обозначение:

$$W_{\kappa}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2Nm_{\kappa}} \sum_{jq} |\mathbf{Qe}(\kappa, jq)|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}. \quad (4.2.10)$$

Тогда член I в (4.2.9) будет равен  $2W_{\kappa}(\mathbf{Q})$ , а член IV —  $2W_{\kappa'}(\mathbf{Q})$ .  
Выражение (4.2.8) примет вид

$$\exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] \exp[-W_{\kappa'}(\mathbf{Q})] \exp \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2N} (m_{\kappa} m_{\kappa'})^{-1/2} \sum_{jq} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} [(\mathbf{Qe}(\kappa, jq)) (\mathbf{Qe}^*(\kappa', jq)) \times \right. \\ \times \exp[i\mathbf{q}[\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l')]] + (\mathbf{Qe}^*(\kappa, jq)) (\mathbf{Qe}(\kappa', jq)) \times \\ \left. \times \exp[-i\mathbf{q}[\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l')]] \right\}. \quad (4.2.11)$$

Разложив экспоненту, показатель которой взят в фигурные скобки, в ряд Тэйлора, запишем уравнение для интенсивности в виде

$$I(\mathbf{Q}) = I_0 + I_1 + \dots, \quad (4.2.12)$$

где

$$I_0 = \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] f_{\kappa'}^*(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa'}(\mathbf{Q})] \times \\ \times \exp\{i\mathbf{Q}[\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l')]\}. \quad (4.2.13)$$

$$I_1 = \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] f_{\kappa'}^*(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa'}(\mathbf{Q})] \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{1}{2N(m_{\kappa}m_{\kappa'})^{1/2}} \sum_{jq} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} (\mathbf{Qe}(\kappa, j\mathbf{q})) (\mathbf{Qe}^*(\kappa', j\mathbf{q})) \times \\
& \quad \times \exp[i(\mathbf{Q} + \mathbf{q})(\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l'))] + \\
& + \sum_{\kappa l} \sum_{\kappa' l'} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] f_{\kappa'}^*(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa'}(\mathbf{Q})] \frac{1}{2N(m_{\kappa}m_{\kappa'})} \times \\
& \times \sum_{jq} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} (\mathbf{Qe}^*(\kappa, j\mathbf{q})) (\mathbf{Qe}(\kappa', j\mathbf{q})) \exp[i(\mathbf{Q} - \mathbf{q})(\mathbf{r}(\kappa l) - \mathbf{r}(\kappa' l'))]. \quad (4.2.14)
\end{aligned}$$

Так как в выражении (4.2.13) для  $I_0$  члены с  $\kappa l$  и  $\kappa' l'$  входят независимо, мы можем написать:

$$I_0 = \left| \sum_{\kappa l} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}(\kappa l)) \right|^2, \quad (4.2.15)$$

и, разделяя суммирование по  $\kappa$  и  $l$ , получим (см. формулу (4.2.2)):

$$I_0 = \left| \sum_{\kappa} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}(\kappa)) \right|^2 \left| \sum_l \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}(l)) \right|^2. \quad (4.2.16)$$

Квадрат модуля второй суммы представляет собой рассмотренный в § 1 темы 2 интерференционный фактор, который принимает максимальное значение в тех точках вектора  $\mathbf{Q}$ , которые удовлетворяют условиям брэгговского рассеяния:

$$\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}. \quad (4.2.17)$$

В других точках интерференционный фактор принимает малые значения, поэтому в первом приближении их можно считать нулевыми.

В связи с этим ясно, что член  $I_0$  представляет собой интенсивность брэгговского (т. е. удовлетворяющего условию Вульфа — Брэгга) рассеяния. Первая же сумма, стоящая в выражении (4.2.16), является структурной амплитудой  $F$  отражения  $hkl$ , т. е.

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{\kappa} f_{\kappa}(\mathbf{H}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{H})] \exp(i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}(\kappa)). \quad (4.2.18)$$

Член  $\exp[-W_{\kappa}(\mathbf{H})]$  в (4.2.18) может быть идентифицирован с температурным фактором (см. выражение (4.2.1))

$$T_{\kappa}(\mathbf{H}) = \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{H})], \quad (4.2.19)$$

где  $W_{\kappa}$  дается выражением (4.2.10), которое, переписанное с учетом условия (4.2.17), имеет вид

$$W_{\kappa}(\mathbf{H}) = \frac{1}{2Nm_{\kappa}} \sum_{jq} |2\pi\mathbf{He}(\kappa, j\mathbf{q})|^2 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}. \quad (4.2.20)$$

Проводя для  $I_1$  те же преобразования, что и для  $I_0$ , получим

$$I_1 = \frac{1}{2N} \sum_{jq} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \left| \sum_{\kappa l} m_{\kappa}^{-1/2} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] \mathbf{Qe}(\kappa, j\mathbf{q}) \times \right.$$

$$\begin{aligned} & \times \exp [i(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) \mathbf{r}(\kappa l)] \Big|^2 + \\ & + \frac{1}{2N} \sum_{j\mathbf{q}} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \left| \sum_{\kappa l} m_{\kappa}^{-1/2} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp [-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] \mathbf{Q} e^*(\kappa, j\mathbf{q}) \times \right. \\ & \left. \times \exp [i(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \mathbf{r}(\kappa l)] \right|^2. \end{aligned} \quad (4.2.21)$$

Заменяя параметр суммирования в первом члене  $\mathbf{q}$  на  $-\mathbf{q}$ , замечаем, что оба члена равны. Представляя  $I_1$  как сумму интенсивностей, связанных с отдельной модой ( $j\mathbf{q}$ );  $I_1 = \sum_{j\mathbf{q}} I_1(j\mathbf{q})$ , для интенсивности моды ( $j\mathbf{q}$ ) можно записать

$$\begin{aligned} I_1(j\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \left| \sum_{\kappa l} m_{\kappa}^{-1/2} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp [-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] \mathbf{Q} e^*(\kappa, j\mathbf{q}) \times \right. \\ \left. \times \exp [i(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \mathbf{r}(\kappa l)] \right|^2. \end{aligned} \quad (4.2.22)$$

Теперь разделим суммирование по  $\kappa$  и  $l$  (см. выражение (4.2.2));

$$\begin{aligned} I_1(j\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} \left| \sum_{\kappa} m_{\kappa}^{-1/2} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp [-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] \mathbf{Q} e^*(\kappa, j\mathbf{q}) \times \right. \\ \left. \times \exp [i(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \mathbf{r}(\kappa)] \right|^2 \left| \sum_l \exp [i(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \mathbf{r}(l)] \right|^2. \end{aligned} \quad (4.2.23)$$

Но  $\left| \sum_l \exp [i(\mathbf{Q} - \mathbf{q}) \mathbf{r}(l)] \right|^2$  — это интерференционный фактор, и с теми же приближениями, что и для  $I_0$ , можно считать, что интенсивность  $I_1$  будет отлична от нуля только в точках  $\mathbf{Q} - \mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H}$  или  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{q}$ . Таким образом,  $3n$  моды колебаний, соответствующие одному и тому же вектору  $\mathbf{q}$ , производят рассеяние в точках обратного пространства, определенных условием  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{q}$ . Это есть так называемое однофононное рассеяние, или рассеяние первого порядка. Построение Эвальда для однофононного рассеяния дано на рис. 26.

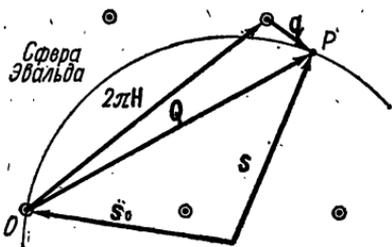


Рис. 26. Сфера Эвальда для однофононного рассеяния рентгеновских лучей;  $O$  — нулевой узел обратной решетки

Сумма по  $\kappa$  в выражении для  $I_1$  играет роль структурного фактора для однофононного рассеяния. Однофононное рассеяние на всех векторах  $\mathbf{q}$  из зоны Бриллюэна дает распределение интенсивности, проходящее через все обратное пространство.

Интенсивность  $I_2$  следующего члена в разложении (4.2.12) представляет собой двухфононное рассеяние, которое происходит

сразу на двух модах ( $j\mathbf{q}$ ) и ( $j'\mathbf{q}'$ ) и удовлетворяет условию  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{q} + \mathbf{q}'$ . Последующие члены в (4.2.12) дают соответствующие мультифононные процессы рассеяния.

Сумма по интенсивности рассеяния всех порядков  $I_1 + I_2 + I_3 + \dots$  называется полным тепловым диффузным рассеянием ( $TDP$ )<sup>1</sup>.

Таким образом, интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллом есть сумма брэгговского рассеяния и  $TDP$ . Брэгговская интенсивность пропорциональна  $|F(\mathbf{H})|^2$ , где структурная амплитуда дается выражением (4.2.18) с членом  $\exp[-W_\kappa(\mathbf{H})]$ , представляющим температурный фактор  $T_\kappa(\mathbf{H})$ , связанный с  $\kappa$ -м атомом в ячейке.  $T_\kappa(\mathbf{H})$  выражается уравнением (4.2.19) как сумма  $3nN$  смещений, вызванных независимыми модами колебаний (см. (4.2.20)).

### § 3. Температурный фактор в гармоническом приближении

Тепловые колебания атомов в кристалле не одинаковы в разных направлениях, поэтому остановимся подробно на вопросе об анизотропии гармонических колебаний.

Прежде чем сделать это, введем понятие, которое необходимо для наглядной интерпретации тепловых колебаний. Температурный фактор  $T_\kappa(\mathbf{Q})$  определен в обратном пространстве (см. выражение (4.2.19)). Производя фурье-преобразование и переходя к прямому пространству, получим новую величину:

$$\rho_\kappa(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int T_\kappa(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{u}) d^3Q, \quad (4.3.1)^2$$

или

$$T_\kappa(\mathbf{Q}) = \int \rho_\kappa(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{u}) d^3u. \quad (4.3.2)$$

$\rho_\kappa(\mathbf{u})$  называется функцией плотности вероятности атома  $\kappa$ , или функцией теплового размытия. Она определяет вероятность нахождения атома  $\kappa$  в элементе объема  $d^3u$ , смещенном от положения равновесия на вектор  $\mathbf{u}$ . Величина  $\rho_\kappa(\mathbf{u})$  нормируется, как и всякая плотность вероятности, на единицу, т. е.

$$\int \rho_\kappa(\mathbf{u}) d^3u = 1. \quad (4.3.3)$$

Рассматривая изотропные колебания атомов, можно показать, что скалярный температурный фактор и функция плотности вероятности имеют форму кривой Гаусса, причем их полуширины обратны друг другу [28, с. 94]:

<sup>1</sup> В иностранной литературе для теплового диффузного рассеяния применяется сокращение  $TDS$  (Thermal Diffuse Scattering).

<sup>2</sup> Здесь для обозначения элементов объема в интегралах (4.3.1) и (4.3.2) использованы символы  $d^3Q$  и  $d^3u$  в соответствии с принятыми в литературе (см., например, [28]).

$$p(u) = (2\pi \langle u^2 \rangle)^{-3/2} \exp\left(-\frac{u^2}{2 \langle u^2 \rangle}\right), \quad (4.3.4)$$

$$T(Q) = \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle\right), \quad (4.3.5)$$

где  $\langle u^2 \rangle$  — среднеквадратичное смещение атома в любом направлении. Вернемся к анизотропному температурному фактору. Так как величина  $W_\kappa(\mathbf{Q})$ , являющаяся показателем экспоненты в выражении (4.2.19) для  $T_\kappa(\mathbf{Q})$ , определяется посредством (4.2.10), то, учитывая (4.1.15) и (4.2.9), можно написать:

$$W_\kappa(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q}\mathbf{u}(\kappa))^2 \rangle \quad (4.3.6)$$

и, следовательно,

$$T_\kappa(\mathbf{Q}) = \exp\left[-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q}\mathbf{u}(\kappa))^2 \rangle\right]. \quad (4.3.7)$$

Если обозначить  $Q_1, Q_2, Q_3$  — компоненты вектора  $\mathbf{Q}$ , а  $u_1, u_2, u_3$  — компоненты вектора  $\mathbf{u}$  в декартовой системе координат, то можно записать:

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{Q}\mathbf{u})^2 \rangle &= \langle (Q_1u_1 + Q_2u_2 + Q_3u_3)^2 \rangle = Q_1^2 \langle u_1^2 \rangle + Q_2^2 \langle u_2^2 \rangle + \\ &+ Q_3^2 \langle u_3^2 \rangle + 2Q_1Q_2 \langle u_1u_2 \rangle + 2Q_1Q_3 \langle u_1u_3 \rangle + 2Q_2Q_3 \langle u_2u_3 \rangle. \end{aligned} \quad (4.3.8)$$

Записав  $\mathbf{Q}$  и  $\mathbf{u}$  в виде матриц-столбцов или матриц-строк:

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u}^T = (u_1u_2u_3), \quad \mathbf{Q}^T = (Q_1Q_2Q_3), \quad (4.3.9)$$

получим  $\langle (\mathbf{Q}\mathbf{u})^2 \rangle = \mathbf{Q}^T \langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle \mathbf{Q}$  (индекс  $t$  означает транспонирование), где  $\langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle$  — матрица среднеквадратичного смещения атома:

$$\langle \mathbf{u}\mathbf{u}^T \rangle = \begin{pmatrix} \langle u_1^2 \rangle & \langle u_1u_2 \rangle & \langle u_1u_3 \rangle \\ \langle u_1u_2 \rangle & \langle u_2^2 \rangle & \langle u_2u_3 \rangle \\ \langle u_1u_3 \rangle & \langle u_2u_3 \rangle & \langle u_3^2 \rangle \end{pmatrix} = \mathbf{B}. \quad (4.3.10)$$

Элементы этой матрицы представляют собой среднюю величину смещения атома вдоль оси  $i$ , умноженного на смещение вдоль оси  $j$  декартовой системы координат. Тогда

$$\begin{aligned} T_\kappa(\mathbf{Q}) &= \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \langle \mathbf{u}(\kappa) \mathbf{u}(\kappa)^T \rangle \mathbf{Q}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{B}(\kappa) \mathbf{Q}\right) = \exp(-2\pi^2 \mathbf{H}^T \mathbf{B}(\kappa) \mathbf{H}). \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

Соответствующее выражение для функции плотности вероятности, полученное согласно (4.3.1), принимает вид

$$p_\kappa(\mathbf{u}) = \left(\frac{\det \mathbf{B}^{-1}}{8\pi^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{B}^{-1}(\kappa) \mathbf{u}\right), \quad (4.3.12)$$

где  $\mathbf{B}^{-1}$  — матрица, обратная  $\mathbf{B}$ , а член  $\left(\frac{\det \mathbf{B}^{-1}}{8\pi^3}\right)^{1/2}$  появляется из условия нормировки  $\rho_{\kappa}(\mathbf{u})$ .

Рассмотрим подробнее величину  $\mathbf{u}^T \mathbf{B}^{-1} \mathbf{u}$ . Пусть направление осей координат выбрано так, что матрица  $\mathbf{B}$  диагональна, тогда обратная ей матрица  $\mathbf{B}^{-1}$  тоже диагональна и имеет вид

$$\mathbf{B}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 1/B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1/B_{33} \end{pmatrix}. \quad (4.3.13)$$

Рассмотрим уравнение  $\mathbf{u}^T \mathbf{B}^{-1} \mathbf{u} = 1$ . Подставив в него явное выражение для  $\mathbf{B}^{-1}$ , получим уравнение эллипсоида:

$$\frac{u_1^2}{B_{11}} + \frac{u_2^2}{B_{22}} + \frac{u_3^2}{B_{33}} = 1, \quad (4.3.14)$$

направление осей которого совпадает с осями координат. В общем случае, когда матрица  $\mathbf{B}^{-1}$  недиагональна, оси эллипсоида не совпадают с осями выбранной декартовой системы координат, а располагаются в пространстве между ними. Если в уравнении эллипсоида заменим единицу некоторой постоянной величиной  $C^2$ :

$$\mathbf{u}^T \mathbf{B}^{-1} \mathbf{u} = \frac{u_1^2}{B_{11}} + \frac{u_2^2}{B_{22}} + \frac{u_3^2}{B_{33}} = C^2, \quad (4.3.15)$$

то это будет соответствовать тому факту, что длина главных полуосей эллипсоида увеличится в  $C$  раз. При рассмотрении тепловых колебаний атомов функция плотности вероятности  $\rho(\mathbf{u})$  записывается через (4.3.15). Таким образом, в гармоническом приближении поверхность постоянной плотности вероятности определяется эллипсоидом  $\mathbf{u}^T \mathbf{B}^{-1} \mathbf{u} = C^2$ , а

$$\rho(\mathbf{u}) = \left(\frac{\det \mathbf{B}^{-1}}{8\pi^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} C^2\right). \quad (4.3.16)$$

Интеграл от  $\rho(\mathbf{u})$  по объему, заключенному внутри эллипсоида, есть константа, не зависящая от  $\mathbf{B}^{-1}$ . При  $C=1,5382$  интеграл равен  $1/2$  и эллипсоид называется 50%-ным эллипсоидом вероятности, так как атом с вероятностью  $1/2$  находится внутри него. Именно этот эллипсоид часто рисуют при изображении кристаллических структур (рис. 27, а, б). Подчеркнем еще раз, что представление поверхности равной вероятности в виде эллипсоида возможно только для атомов, совершающих гармонические колебания, тогда  $T_{\kappa}$  включает лишь квадратичные члены смещения.

В рентгеноструктурном анализе вектор  $\mathbf{r}(\kappa)$  описывает положение атома  $\kappa$  в элементарной ячейке и часто записывается не в декартовых координатах, а в косоугольных, связанных с векторами ячейки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Поэтому естественно описывать тепловые смещения атомов симметричной матрицей

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}. \quad (4.3.17)$$

безразмерные элементы которой определены по отношению к косоугольной системе координат  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , в отличие от матрицы  $\mathbf{B}$ , определенной в декартовой системе. Шесть независимых элементов  $\beta_{ij}$

известны как коэффициенты анизотропного температурного фактора атома, а температурный фактор в этом случае дается в форме:

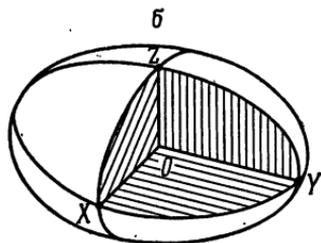
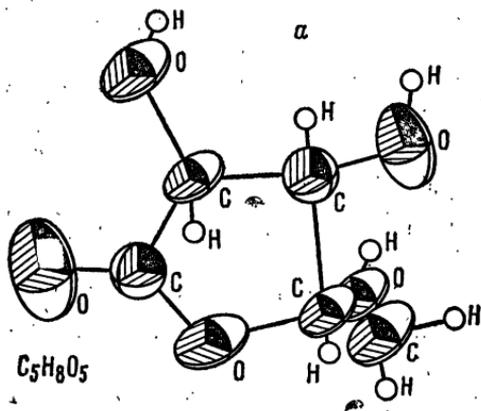


Рис. 27. *a* — Пример структуры с тепловыми эллипсоидами; *б* — эллипсоид 50%-ной вероятности. Длины главных осей эллипсоида равны  $1,54\langle u_x^2 \rangle^{1/2}$ ;  $1,54\langle u_y^2 \rangle^{1/2}$ ;  $1,54\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$

$$T = \exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl), \quad (4.3.18)$$

или в матричной записи:

$$T = \exp(-\mathbf{h}^T \boldsymbol{\beta} \mathbf{h}),$$

где

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}, \quad \mathbf{h}^T = (hkl). \quad (4.3.19)$$

Далее задача сводится к нахождению соответствия между  $\boldsymbol{\beta}$  и  $\mathbf{B}$ . Так как температурный фактор выражается в виде  $\exp(-2\pi^2 \mathbf{H}^T \mathbf{B} \mathbf{H})$ , то

$$\mathbf{h}^T \boldsymbol{\beta} \mathbf{h} = 2\pi^2 \mathbf{H}^T \mathbf{B} \mathbf{H}. \quad (4.3.20)$$

Соответствие между  $\boldsymbol{\beta}$  и  $\mathbf{B}$  зависит от выбора декартовой системы координат. Выберем ее следующим образом: первую ось направим вдоль  $\mathbf{a}^*$  косоугольной системы координат, вторую расположим в плоскости  $\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{a}^*$ , а третью — так, чтобы получить правую тройку координатных векторов. Тогда вектор  $\mathbf{h}$  может быть трансформирован в вектор  $\mathbf{H}$  посредством  $\mathbf{H} = \mathbf{C} \mathbf{h}$ , где матрица  $\mathbf{C}$  равна [28, с. 100]:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} a^* & b^* \cos \gamma^* & c^* \cos \beta^* \\ 0 & b^* \sin \gamma^* & -c^* \sin \beta^* \cos \alpha \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix} \quad (4.3.21)$$

(здесь  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  — параметры и углы

прямой и обратной ячеек соответственно), т. е.

$$\mathbf{h}^T \beta \mathbf{h} = 2\pi^2 \mathbf{h}^T (\mathbf{C}^T \mathbf{B} \mathbf{C}) \mathbf{h}, \quad (4.3.22)$$

и, следовательно,

$$\beta = 2\pi^2 \mathbf{C}^T \mathbf{B} \mathbf{C}, \quad (4.3.23)$$

или

$$\mathbf{B} = \frac{1}{2\pi^2} (\mathbf{C}^{-1})^T \beta (\mathbf{C}^{-1}), \quad (4.3.24)$$

где

$$\mathbf{C}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/a^* & (-\operatorname{ctg} \gamma^*)/a^* & a \cos \beta \\ 0 & 1/(b^* \sin \gamma^*) & b \cos \alpha \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (4.3.25)$$

( $\mathbf{C}^{-1}$  — матрица, обратная матрице  $\mathbf{C}$ ). Формулы (4.3.21), (4.3.23) — (4.3.25) выражают связь между матрицами  $\beta(\kappa)$  и  $\mathbf{B}(\kappa)$ . Программы расчета кристаллических структур для ЭВМ в выражении для  $T_\kappa$  используют коэффициенты матрицы  $\beta(\kappa)$ . Однако в общем случае косоугольной системы эти коэффициенты не имеют ясного физического смысла. Для того чтобы из них получить значения среднеквадратичных отклонений атомов при тепловых колебаниях, необходимо перейти к элементам матрицы  $\mathbf{B}$  (как это было описано выше).

Если предполагается, что смещения атома при тепловом движении одинаковы во всех направлениях, т. е. являются изотропными, то температурный фактор  $\kappa$ -го атома определяется выражением (4.3.5):

$$T_\kappa(\mathbf{Q}) = T_\kappa(Q) = \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle u^2(\kappa) \rangle\right) = \exp[-W_\kappa(Q)].$$

Таким образом, фактор  $W_\kappa(Q)$  в этом случае равен

$$W_\kappa(Q) = \frac{1}{2} Q^2 \langle u^2(\kappa) \rangle = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \langle u^2(\kappa) \rangle = \frac{B_\kappa(\sin^2 \theta)}{\lambda^2}. \quad (4.3.26)$$

Величина  $B_\kappa = 8\pi^2 \langle u^2(\kappa) \rangle$ , часто фигурирующая в кристаллографических уточнениях, обычно называется изотропным  $B$ -фактором  $\kappa$ -го атома. Ее не следует смешивать с  $\mathbf{B}$ -матрицей (4.3.10), которая для изотропного движения имеет вид

$$\mathbf{B}(\kappa) = \begin{pmatrix} \langle u^2(\kappa) \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle u^2(\kappa) \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle u^2(\kappa) \rangle \end{pmatrix}. \quad (4.3.27)$$

Если атом совершает анизотропные колебания, а необходимо знать усредненное по всем направлениям  $\langle u^2(\kappa) \rangle$ , то в этом случае обычно полагают

$$\langle u^2(\kappa) \rangle_{\text{все направления}} = \frac{1}{3} \operatorname{Tr} \mathbf{B}(\kappa), \quad (4.3.28)$$

где  $\operatorname{Tr}$  = след (шпур) матрицы. Если результаты уточнения дают

элементы матрицы  $\beta(\kappa)$ , а не  $\mathbf{B}(\kappa)$ , то считают, что

$$\begin{aligned} \langle u^2(\kappa) \rangle_{\text{все направления}} &= \frac{1}{3} (2\pi^2)^{-1} \text{Tr } \beta(\kappa) \mathbf{g} = \\ &= \frac{1}{3} (2\pi^2)^{-1} \sum_i \sum_j \beta_{ij} (a_i a_j), \end{aligned} \quad (4.3.29)$$

где матрица  $\mathbf{g}$  — «метрическая матрица», элементами которой являются скалярные произведения  $(a_i a_j)$  векторов в физическом пространстве.

Итак, анизотропный температурный фактор для каждого атома имеет шесть независимых коэффициентов  $\beta_{ij}$ . Однако для атома, находящегося в специальном симметричном положении, число независимых коэффициентов уменьшается до 4, 3, 2 или 1. Трансляция и инверсия не уменьшают число независимых коэффициентов матрицы  $\beta$ , так как оставляют эллипсоид на месте. Только оси 2, 3, 4 и 6 способны изменить общую форму  $\beta$ .

Общий анализ ограничений, вызванных симметрией, основан на решении матричного уравнения:

$$\mathbf{R}^T \mathbf{B} \mathbf{R} = \mathbf{B}, \quad (4.3.30)$$

здесь матрица среднеквадратичного смещения  $\mathbf{B}$  выражена в декартовых координатах, а  $\mathbf{R}$  — матрица операции симметрии, или уравнения

$$\mathbf{R}^T (\mathbf{C}^{-1})^T \beta \mathbf{C}^{-1} \mathbf{R} = \beta, \quad (4.3.31)$$

где  $\mathbf{C}^{-1}$  дается выражением (4.3.25). Эти уравнения выражают инвариантность матрицы  $\mathbf{B}$  (или  $\beta$ ) при наличии в кристалле операции симметрии  $\mathbf{R}$ .

Пусть через атом проходит ось симметрии второго порядка в направлении оси  $Y$ , тогда

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.3.32)$$

и, решая уравнение (4.3.31) для ортогональной декартовой системы, получаем  $\beta_{12} = -\beta_{12}$  и  $\beta_{23} = -\beta_{23}$ , т. е.  $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$ . Следовательно, из шести независимых коэффициентов  $\beta_{ij}$  остаются только четыре. Таким путем можно найти ограничения для коэффициентов  $\beta_{ij}$  во всех 32 точечных группах.

Количество независимых коэффициентов матрицы  $\beta$  определяется только точечной группой симметрии позиции, занимаемой атомом, а соотношения между коэффициентами зависят от ориентации элементов симметрии в пространстве кристалла и поэтому будут разными в различных системах координат.

Полный анализ ограничений симметрии на коэффициенты матрицы  $\beta$  дан в работе Петерса и Пальма [33] а также в Интернациональных таблицах ([8], с. 328, т. IV).

Список ограничений симметрии, приведенный в Интернациональных таблицах, применим к любому атому из эквивалентного набора специальных положений, однако ориентация точечных групп должна быть определена до пользования списком.

Ограничения на симметричный тензор второго ранга, каковым можно считать матрицу  $\beta$ , в декартовых координатах приведены в табл. 4 ([34], с. 637).

Таблица 4

Соотношение между элементами симметричного тензора второго ранга в декартовых координатах

Индексы тензора $\beta_{ij}$		11	22	33	12	13	23	Полное число независимых элементов тензора
		A	B	C	D	E	F	
Точечная группа симметрии	Кратность	1	1	1	2	2	2	
$1, \bar{1}$		A	B	C	D	E	F	6
$2, m, 2/m (2 \parallel Y, m \perp Y)$		A	B	C	0	E	0	4
$2, m, 2/m (2 \parallel Z, m \perp Z)$		A	B	C	D	0	0	4
$222, mm2, mmm$		A	B	C	0	0	0	3
$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m, 4, \bar{4}, 4/m,$ $422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm,$								
$\bar{6}, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm,$ $\bar{6}m2, 6/mmm$		A	A	C	0	0	0	2
$23, m3, 432, \bar{4}3m, m3m$		A	A	A	0	0	0	1

Примечание. Таблицы 4, 6 и 7 приведены для тензоров симметричных по всем индексам. Каждый набор индексов, соответствующий равным компонентам тензоров, обозначен одной буквой латинского алфавита, а число этих компонент, получаемых перестановкой индексов (кратность), приведено в шапках таблиц. Так, из табл. 4 видно, что для точечных групп ромбической сингонии элементы тензора второго ранга  $\beta_{12} = D$ ,  $\beta_{13} = E$ ,  $\beta_{23} = F$  равны нулю, а их кратность — двум. Следовательно, шесть (из девяти) элементов тензора  $\beta_{12} = \beta_{21} = \beta_{13} = \beta_{31} = \beta_{23} = \beta_{32} = 0$ .

Запись  $(2 \parallel Z)$  означает, что ось второго порядка 2 параллельна оси Z декартовой системы координат, а запись  $(m \perp Z)$  — плоскость зеркального отражения  $m$  нормальна к оси Z. Если ориентация осей специально не указана, она соответствует стандартной установке (см. например, табл. 9).

Для атома, находящегося в точечной группе кубической симметрии, В-матрица сводится к изотропному виду:  $\mathbf{V}(\kappa) = \langle u^2(\kappa) \rangle \mathbf{I}$ , где  $\mathbf{I}$  — единичная матрица, а  $\langle u^2(\kappa) \rangle$  — скалярная величина, характеризующая среднеквадратичное смещение в любом направлении. Предполагая далее наличие только одного атома в примитивной ячейке и учитывая независимость фаз мод и условие ортонормированности поляризационных векторов  $\mathbf{e}(jq)$ , из (4.1.15) получаем

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{3Nm} \sum_{jq} \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})}. \quad (4.3.33)$$

В этом случае  $\langle u^2 \rangle$  можно выразить через интеграл

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{3mN} \int \frac{E(\omega)}{\omega^2} g(\omega) d\omega, \quad (4.3.34)$$

где  $g(\omega)$  — функция частотного распределения, равная количеству мод в интервале  $\omega, \omega + d\omega$ , а  $E(\omega)$  — средняя энергия мод в этом интервале. Функция  $g(\omega)$  определяется фононным спектром и может быть вычислена.

Решение задачи этим методом для двух атомов в элементарной ячейке не дает среднеквадратичные смещения отдельных атомов, а дает лишь средневзвешенную величину смещения. Для оценки величины тепловых колебаний в простых соединениях можно воспользоваться приближением Дебая — предположить, что фононный спектр состоит из одной акустической ветви, задаваемой выражением  $\omega(q) = v_s q$ , где  $v_s$  — средняя скорость звука в кристалле, а зона Бриллюэна имеет форму сферы. Так как различные значения  $q$  равномерно распределены в обратном пространстве, то количество мод с волновыми числами в интервале  $q, q + dq$  пропорционально  $4\pi q^2$  и, следовательно,  $g(\omega) = A\omega^2$ , где константа  $A$  определяется из условия нормировки

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega,$$

интегрирование ведется от  $\omega = 0$  до некоторой граничной частоты  $\omega_D$ , называемой дебаевской. Виды функции частотного распределения в приближении Дебая и определенной экспериментально приведены на рис. 28а, б соответственно. Функция  $g(\omega)$  в дебаевском приближении равна

$$g(\omega) = \begin{cases} 9N\omega^2/\omega_D^2 & \text{при } \omega < \omega_D, \\ 0 & \text{при } \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (4.3.35)$$

Подстановка  $g(\omega)$  из (4.3.35) и  $E(\omega)$  из (4.1.16) в выражение (4.3.34) дает интеграл, который вычисляется в аналитическом виде при значениях высоких и низких температур<sup>1</sup>. В случае высоких

температур  $T > \theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ ,

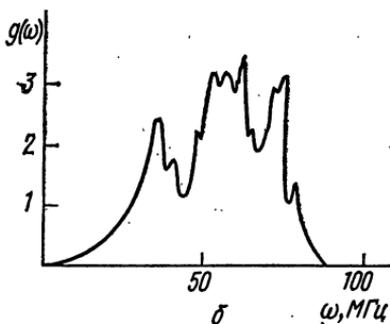
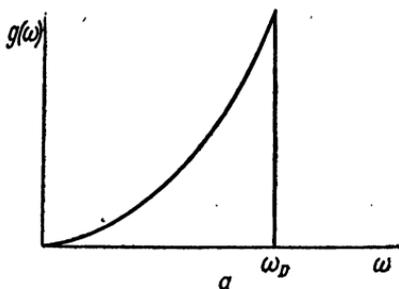


Рис. 28. а — Функция частотного распределения в приближении Дебая; б — экспериментальная функция частотного распределения для кристалла  $\text{CaF}_2$

<sup>1</sup> Подробное вычисление интеграла (4.3.34) приведено, например, в книге [28, с. 125].

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \theta_D^2} \quad (4.3.36)$$

( $k_B$  — постоянная Больцмана;  $\theta_D$  — дебаевская температура), т. е. среднеквадратичное смещение растет прямо пропорционально температуре. В случае низких температур  $T \ll \theta_D$ ,

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{4mk_B \theta_D}, \quad (4.3.37)$$

т. е. среднеквадратичное смещение не зависит от температуры. Подстановка численных значений в формулу (4.3.36) для Al при комнатной температуре дает  $\langle u^2 \rangle \sim 0,01 \text{ \AA}^2$ .

Отметим также, что существуют более точные и более сложные методы расчета  $T_k$ , основанные на детальной информации о фоновом спектре, получаемой из эксперимента.

#### § 4. Ангармонический температурный фактор

В рассмотренном гармоническом приближении теплового фактора силы между парами атомов в кристалле пропорциональны их относительному смещению, или, что то же самое, в разложении потенциальной энергии  $V$  по степеням смещения атомов учитываются только члены уравнения (4.1.3). Свойства кристалла с гармоническими межатомными силами отличались бы от свойств реальных кристаллов, они не обладали бы тепловым расширением, температурной зависимостью упругих постоянных и многими другими свойствами реального кристалла.

Экспериментальное измерение температурных факторов простых кристаллов, для которых можно провести строгий теоретический расчет значений  $T_k$  в рамках гармонического приближения, показывает систематическое отличие измеренных и вычисленных значений  $T_k$ .

**Квазигармоническое приближение.** Рассмотрим сначала квазигармоническое приближение, которое поможет понять причины изменения вычисленных тепловых факторов при переходе от гармонического случая к ангармоническому. Это приближение проводится без рассмотрения ангармонического кристаллического потенциала, но с учетом теплового расширения.

Когда кристалл нагревают, он расширяется, силы между всеми парами атомов уменьшаются, соответственно уменьшаются частоты нормальных мод колебаний. Предположим, что относительное изменение частоты  $\Delta\omega/\omega$  одинаково для всех нормальных мод и пропорционально относительному изменению объема  $\Delta V_{кр}/V_{кр}$  кристалла, которое происходит за счет теплового расширения. Если  $\omega$  — частота, а  $V_{кр}$  — объем при 0 К, тогда можно записать:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\gamma_G \frac{\Delta V_{кр}}{V_{кр}} = -\gamma_G \chi T, \quad (4.4.1)$$

где  $\chi$  — коэффициент объемного расширения, а  $\gamma_G$  — так называемая постоянная Грюнрайзена.

Теперь заметим, что в формулу для среднеквадратичного смещения кубического кристалла (4.3.33) при высоких температурах ( $E_j(\mathbf{q}) = k_B T$ ) частота входит в степени « $-2$ », тогда

$$\mathbf{B}(\kappa) = \frac{k_B T}{3Nm_\kappa} \sum_{j\mathbf{q}} \frac{1}{\omega_j^2(\mathbf{q})}. \quad (4.4.2)$$

Поэтому поправка на тепловое расширение будет иметь вид  $\omega^{-2} + \Delta(\omega^{-2})$ . Рассматривая  $\Delta$  как дифференциал, имеем

$$\omega^{-2} - 2\omega^{-3} \Delta\omega = \omega^{-2} \left( 1 - 2 \frac{\Delta\omega}{\omega} \right). \quad (4.4.3)$$

Это выражение с учетом (4.4.1) эквивалентно  $\omega^{-2}(1 + 2\gamma_G \chi T)$ . Следовательно,

$$\mathbf{B}(\kappa) = \mathbf{B}^h(\kappa)(1 + 2\gamma_G \chi T), \quad (4.4.4)$$

где индекс  $h$  относится к гармоническому кристаллу без теплового расширения. Для изотропных тепловых смещений из уравнения (4.4.4) находим

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle^h (1 + 2\gamma_G \chi T), \quad (4.4.5)$$

а для изотропного  $B$ -фактора

$$B = B^h (1 + 2\gamma_G \chi T). \quad (4.4.6)$$

Использование этих соотношений приводит к правдоподобным результатам для изотропных кристаллов, а в области температур 100—300 К они дают хорошее совпадение с экспериментально полученной зависимостью  $\langle u^2 \rangle$  от  $T$  [35]. Однако экспериментальные данные [36, 37] показывают, что среднеквадратичные смещения атомов в кубических структурах флюорита и алмаза могут быть анизотропными. Гармоническая теория и ее квазигармоническая модификация предсказывают изотропные смещения, и чтобы объяснить анизотропию в этих кубических структурах, необходимо рассматривать теорию, использующую кристаллический потенциал, включающий кубические и более высокие члены разложения.

**Температурный фактор в приближении одноатомного потенциала.** Для определения ангармонического вклада в температурный фактор необходимо вернуться к общему выражению  $\langle \exp i\mathbf{Q}(\mathbf{u} - \mathbf{u}') \rangle$  и посчитать среднее по времени. В пределах гармонического приближения  $\langle \exp i\mathbf{Q}\mathbf{u} \rangle = \exp \left( -\frac{1}{2} \langle \mathbf{Q}\mathbf{u} \rangle^2 \right)$ . В ангармоническом случае это соотношение не верно. Здесь необходимо воспользоваться известной теоремой статистической механики о том, что среднее по времени равно среднему по ансамблю. В высокотемпературном случае, который сейчас рассматривается, так как ангармонические эффекты велики именно при высоких температурах, среднее по ансамблю для фактора Дебая — Уоллера имеет

вид:

$$\frac{\int \exp [i\mathbf{Q}(\mathbf{u}(\kappa l) - \mathbf{u}(\kappa' l'))] \exp \left( -\frac{V}{k_B T} \right) d\Omega}{\int \exp \left( -\frac{V}{k_B T} \right) d\Omega}, \quad (4.4.7)$$

где  $V$  — кристаллический потенциал, а  $d\Omega$  — элемент объема фазового пространства. Кристаллический потенциал дается в виде ряда по степеням атомного смещения:

$$\begin{aligned} V &= V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + \dots \\ V_0 &= \text{const}, \quad V_1 = \sum_{\alpha \kappa l} \left( \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(\kappa l)} \right)_0 u_\alpha(\kappa l), \\ V_2 &= \frac{1}{2!} \sum_{\alpha \kappa l} \sum_{\alpha' \kappa' l'} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(\kappa l) \partial u_{\alpha'}(\kappa' l')} \right)_0 u_\alpha(\kappa l) u_{\alpha'}(\kappa' l'), \\ V_3 &= \frac{1}{3!} \sum_{\alpha \kappa l} \sum_{\alpha' \kappa' l'} \sum_{\alpha'' \kappa'' l''} \dots \end{aligned} \quad (4.4.8)$$

Производная берется в положении равновесия атомов, следовательно,  $V_1 = 0$ . Гармоническое приближение эквивалентно предположению, что  $V_3 = V_4 = \dots = 0$ . Учет ангармонического вклада за счет  $V_3$  и  $V_4$  был проверен для очень простых структур рядом авторов [38]. В работе [39] показано, что для монокристаллических кристаллов с атомами, расположенными в узлах решетки Бравэ, ангармонический вклад в  $W(\mathbf{Q})$  состоит из двух членов: один пропорционален квадрату абсолютной температуры, другой — кубу. (В отличие от линейной зависимости при  $T \gtrsim T_D$  для гармонического кристалла.) С включением этих ангармонических членов  $W(\mathbf{Q})$  уже не изотропен по отношению к вектору рассеяния  $\mathbf{Q}$ . Однако провести подобные расчеты для кристаллов более сложных, чем NaCl, чрезвычайно трудно.

К счастью, температурная, а также  $\mathbf{Q}$ -зависимость атомного температурного фактора может быть получена другим более простым путем с теми же результатами. Для этого нужно заменить кристаллический потенциал  $V$  потенциалом изолированного атома  $V(\mathbf{u})$  (одноатомным потенциалом), который действует на атом, смещенный из положения равновесия на вектор  $\mathbf{u}$ , когда все соседние атомы закреплены. Приближение изолированного атома может быть применено без особых трудностей к любой кристаллической структуре.

Используя введенный потенциал изолированного атома  $V(\mathbf{u})$ , запишем выражение для температурного фактора:

$$T(\mathbf{Q}) = \langle \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{u}) \rangle = \frac{\int \exp \left( -\frac{V(\mathbf{u})}{k_B T} \right) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{u}) d^3u}{\int \exp \left( -\frac{V(\mathbf{u})}{k_B T} \right) d^3u}. \quad (4.4.9)$$

Потенциал  $V(\mathbf{u})$  можно разложить в ряд вида

$$V(\mathbf{u}) = V_0 + f_2(\mathbf{u}) + f_3(\mathbf{u}) + f_4(\mathbf{u}) + \dots, \quad (4.4.10)$$

где  $f_2(\mathbf{u})$  — общая квадратичная форма вектора  $\mathbf{u}$ ,  $f_3(\mathbf{u})$  — общая кубическая форма,  $f_4(\mathbf{u})$  — форма четвертой степени. Таким образом, для  $f_2(\mathbf{u})$  можно записать следующее выражение:

$$f_2(\mathbf{u}) = f_2(u_1, u_2, u_3) = b_{11}u_1^2 + b_{22}u_2^2 + b_{33}u_3^2 + 2b_{12}u_1u_2 + 2b_{13}u_1u_3 + 2b_{23}u_2u_3, \quad (4.4.11)$$

где шесть независимых коэффициентов  $b_{ij}$  образуют симметричный тензор второго ранга. Аналогично  $f_3(\mathbf{u})$  и  $f_4(\mathbf{u})$  могут быть выражены в терминах тензора третьего и четвертого рангов соответственно. При этом  $f_3(\mathbf{u})$  характеризуется десятью независимыми коэффициентами разложения  $c^{ijk}$ , а  $f_4(\mathbf{u})$  — пятнадцатью коэффициентами  $d^{ijkl}$ . В этом случае гармоническая часть  $T(\mathbf{Q})$  в (4.4.9) возникает из членов, включающих  $f_2(\mathbf{u})$ , а ангармоническая — из  $f_3(\mathbf{u})$  и  $f_4(\mathbf{u})$ . Эта процедура дает искомую зависимость  $T(\mathbf{Q})$  от температуры и вектора  $\mathbf{Q}$ . Обычно в практических расчетах ангармонического вклада учитывают только первые три-четыре члена потенциала  $V(\mathbf{u})$  (4.4.10).

Рассмотрим также и другое приближение для ангармонического температурного фактора. Известно, что  $T_{\kappa}^h(\mathbf{Q}) = \exp[-f_2(\mathbf{Q})]$  — гармоническое приближение  $T_{\kappa}(\mathbf{Q})$ , тогда ангармоническая версия температурного фактора  $T_{\kappa}(\mathbf{Q})$  может быть развита следующим образом:

$$T_{\kappa}(\mathbf{Q}) = \exp[-f_2(\mathbf{Q}) + f_3(\mathbf{Q}) + f_4(\mathbf{Q})] = T_{\kappa}^h(\mathbf{Q}) \exp[f_3(\mathbf{Q}) + f_4(\mathbf{Q})], \quad (4.4.12)$$

где  $\exp[f_3(\mathbf{Q}) + f_4(\mathbf{Q})]$  представляет собой ангармонический вклад в температурный фактор. Разлагая экспоненту, получим

$$T_{\kappa}(\mathbf{Q}) \approx T_{\kappa}^h(\mathbf{Q}) (1 + f_3(\mathbf{Q}) + f_4(\mathbf{Q})). \quad (4.4.13)$$

Джонсоном [40] была предложена модель ангармонического температурного фактора, основанная на разложении вида (4.4.13). Эта модель требует введения многих произвольных коэффициентов, не имеющих ясного физического смысла, и не может предсказать температурную зависимость ангармонической части уравнения (4.4.13). Модель Джонсона более подробно рассматривается в § 6.

Построим формы  $f_2(\mathbf{u})$ ,  $f_3(\mathbf{u})$ ,  $f_4(\mathbf{u})$  для определенных симметричных положений атомов. Для атома в положении с кубической точечной симметрией квадратичная функция (4.4.11) имеет вид

$$\frac{1}{2} \alpha (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) = \frac{1}{2} \alpha u^2,$$

где  $\alpha$  — изотропная силовая константа;  $u_1, u_2, u_3$  — декартовы координаты смещения  $\mathbf{u}$ . Потенциал изолированного атома

$V(\mathbf{u}) = V(u) = V_0 + \frac{1}{2} \alpha u^2$  при подстановке в (4.4.9) дает то же

выражение (4.3.5), которое мы получили для гармонического кристалла с изотропным смещением:

$$T(\mathbf{Q}) = T(Q) = \exp\left(-\frac{1}{2} Q^2 \langle u^2 \rangle\right),$$

причем среднеквадратичное смещение равно  $\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{\alpha}$ .

Если положение кубической симметрии включает центр симметрии (например, для  $m\bar{3}m$ ), то кубических ангармонических членов в потенциале не будет, т. е.  $f_3(\mathbf{u}) = 0$ . Для симметрии  $\bar{4}3m$  центр симметрии отсутствует и кубический ангармонический член  $f_3(\mathbf{u})$  будет равен  $\beta u_1 u_2 u_3$ . Этот член появляется в кристаллах со структурой алмаза или цинковой обманки. Он приводит к появлению четырех тетраэдрических лопастей потенциала вдоль направлений телесных диагоналей куба (рис. 29, а).

Ангармонический член  $f_4(\mathbf{u})$  состоит из двух частей — изотропной и анизотропной, которые имеют вид:

$$\gamma(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2)^2 \text{ и}$$

$$\delta\left(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - \frac{3}{5}u^4\right), \quad (4.4.14)$$

где  $u^2 = u_1^2 + u_2^2 + u_3^2$ . Если  $\delta > 0$ , то потенциал имеет шесть лопастей вдоль координатных направлений, что соответствует атомам в октаэдрическом окружении (например, структура NaCl) (рис. 29, б). Если  $\delta < 0$ , потенциал имеет восемь лопастей вдоль направлений телесных диагоналей куба (рис. 29, в). Этот случай реализуется, например, для структур типа хлорида цезия.

Рис. 29. Поверхности функции потенциала для атома, характеризующегося точечной кубической симметрией: а — ангармонический член  $\beta u_1 u_2 u_3$ ; б — ангармонический член  $\delta\left(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - \frac{3}{5}u^4\right)$  с  $\delta > 0$  в направлении осей координат; в — ангармонический член  $\delta\left(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - \frac{3}{5}u^4\right)$  с  $\delta < 0$  в направлении телесных диагоналей

Запишем общее выражение для потенциала  $\kappa$ -го атома, находящегося в элементарной ячейке в положении с кубической точечной симметрией

$$V_{\kappa}(\mathbf{u}) = V_0 + \frac{1}{2} \alpha_{\kappa} u^2 + \beta_{\kappa} u_1 u_2 u_3 + \gamma_{\kappa} u^4 + \delta_{\kappa} \left(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4 - \frac{3}{5}u^4\right). \quad (4.4.15)$$

Температурный фактор получается подстановкой этого выражения в уравнение (4.4.9) и для кубической симметрии имеет вид [41]:

$$T_{\kappa}(\mathbf{Q}) = N_{\kappa} \exp\left(-\frac{Q^2 k_B T}{2\alpha_{\kappa}}\right) \left\{ 1 - 15k_B T \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^2}\right) + \right. \\ + 10(k_B T)^2 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^2 \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^3}\right) (h^2 + k^2 + l^2) + i(k_B T)^2 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^3 \left(\frac{\beta_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^3}\right) (hkl) - \\ - (k_B T)^3 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^4 \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^4}\right) (h^2 + k^2 + l^2)^2 - (k_B T)^3 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^4 \left(\frac{\delta_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^4}\right) \times \\ \left. \times \left[ h^4 + k^4 + l^4 - \frac{3}{5}(h^2 + k^2 + l^2)^2 \right] \right\}, \quad (4.4.16)$$

где  $N_{\kappa} = \left[ 1 - 15k_B T \left(\frac{\gamma_{\kappa}}{\alpha_{\kappa}^2}\right) \right]^{-1}$ ,  $a_0$  — параметр кубической решетки.

Из (4.4.16) видно, что в рассматриваемом случае температурный фактор  $T_{\kappa}(\mathbf{Q})$  является комплексной величиной, а гармонический вклад ( $\beta_{\kappa} = \gamma_{\kappa} = \delta_{\kappa} = 0$ ) обусловлен лишь первым слагаемым

$$T_{\kappa}^h(\mathbf{Q}) = \exp\left(-\frac{Q^2 k_B T}{2\alpha_{\kappa}}\right), \quad (4.4.17)$$

остальные же члены описывают ангармонический характер  $T_{\kappa}(\mathbf{Q})$ . Выражение, полученное прямым методом с использованием потенциала для кубических монокристаллов с  $\beta_{\kappa} = 0$  другими авторами, имеет подобный вид [39]:

$$T(\mathbf{Q}) = \exp[-W(\mathbf{Q})], \quad W(\mathbf{Q}) = \frac{k_B T}{2\alpha} \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) + \\ + (k_B T)^2 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \left(\frac{\gamma_G \chi}{k_B \alpha}\right) - (k_B T)^2 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^2 \frac{10\gamma}{\alpha^3} \times \\ \times (h^2 + k^2 + l^2) + (k_B T)^3 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^4 \frac{\gamma}{\alpha^4} (h^2 + k^2 + l^2)^2 + \\ + (k_B T)^3 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^4 \frac{2\delta}{5\alpha^4} (h^4 + k^4 + l^4 - 3k^2 h^2 - 3k^2 l^2 - 3h^2 l^2). \quad (4.4.18)$$

**Формализм Даусона.** Структурная амплитуда для брэгговского рассеяния дается выражением (4.2.1)

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) T_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}(\kappa)).$$

Функция-плотности вероятности  $\rho_{\kappa}(\mathbf{u})$ , представляющая вероятность смещения атома на вектор  $\mathbf{u}$  из положения равновесия, может быть записана в виде суммы centrosymmetricной  $\rho_{c,\kappa}(\mathbf{u})$  и antisymmetricной  $\rho_{a,\kappa}(\mathbf{u})$  частей:

$$\rho_{\kappa}(\mathbf{u}) = \rho_{c,\kappa}(\mathbf{u}) + \rho_{a,\kappa}(\mathbf{u}),$$

где

$$\rho_c(\mathbf{u}) = \rho_c(-\mathbf{u}), \quad \rho_a(\mathbf{u}) = -\rho_a(-\mathbf{u}). \quad (4.4.19)$$

Фурье-образ  $\rho_c(\mathbf{u})$  — действительная функция, фурье-образ  $\rho_a(\mathbf{u})$  — мнимая функция. Следовательно, температурный фактор, который является фурье-преобразованием функции плотности вероятности, является комплексной величиной:

$$T_{\kappa}(\mathbf{Q}) = T_{\kappa,c}(\mathbf{Q}) + iT_{\kappa,a}(\mathbf{Q}), \quad (4.4.20)$$

где  $T_{\kappa,c}(\mathbf{Q})$  — центросимметричная функция, а  $T_{\kappa,a}(\mathbf{Q})$  — антисимметричная функция. Атомный форм-фактор  $f_{\kappa}(\mathbf{Q})$  можно подразделить таким же способом на реальную и мнимую компоненты, представляющие фурье-образы центросимметричной и антисимметричной частей атомной плотности заряда:

$$f_{\kappa}(\mathbf{Q}) = f_{\kappa,c}(\mathbf{Q}) + if_{\kappa,a}(\mathbf{Q}). \quad (4.4.21)$$

Этот формализм в 1967 г. предложил Даусон [42] и весьма успешно использовал для определения распределения электронной плотности в алмазе. Для гармонического кристалла  $T_{\kappa,a}(\mathbf{Q}) = 0$ . Для ангармонического кубического кристалла уравнение (4.4.16) описывает температурный фактор, действительная часть этого выражения —  $T_c$ , а мнимая —  $T_a$ . Если положение атома совпадает с центром симметрии, то  $T_a$  превращается в нуль и ангармонизм ограничивается членом  $T_c$ . Структурная амплитуда в форме Даусона имеет вид

$$F(\mathbf{Q}) = A(\mathbf{Q}) + iB(\mathbf{Q}). \quad (4.4.22)$$

Подставляя (4.4.20) и (4.4.21) в (4.2.1), для рентгеновского излучения имеем:

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa} \{ (f_c T_c - f_a T_a)_{\kappa} \cos[\mathbf{Qr}(\kappa)] - (f_c T_a + f_a T_c)_{\kappa} \sin[\mathbf{Qr}(\kappa)] \}, \quad (4.4.23)$$

$$B(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa} \{ (f_c T_c - f_a T_a)_{\kappa} \sin[\mathbf{Qr}(\kappa)] + (f_c T_a + f_a T_c)_{\kappa} \cos[\mathbf{Qr}(\kappa)] \},$$

для нейтронов<sup>1</sup>:

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa} b_{\kappa} \{ T_{\kappa,c} \cos[\mathbf{Qr}(\kappa)] - T_{\kappa,a} \sin[\mathbf{Qr}(\kappa)] \}, \quad (4.4.24)$$

$$B(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa} b_{\kappa} \{ T_{\kappa,c} \sin[\mathbf{Qr}(\kappa)] + T_{\kappa,a} \cos[\mathbf{Qr}(\kappa)] \}.$$

**Кубическая гранецентрированная структура.** Атомные координаты такой структуры имеют вид:

$$\left[ 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]; \quad (4.4.25)$$

<sup>1</sup> Напомним, что для нейтронов форм-фактор  $b_{\kappa}$  является постоянной величиной и не зависит от  $\mathbf{Q}$ .

симметрия  $m\bar{3}m$ , следовательно,  $T_{\kappa, \bar{a}}(\mathbf{Q}) = 0$ . Более того, присутствие центра симметрии, совпадающего с каждым атомом, приводит к  $B(\mathbf{Q}) = 0$ , и структурная амплитуда (4.4.24) упрощается:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\kappa} b_{\kappa} T_{\kappa, c}(\mathbf{Q}) \cos[\mathbf{Q}\mathbf{r}(\kappa)]. \quad (4.4.26)$$

Здесь используется выражение для структурной амплитуды в случае рассеяния нейтронов, так как нейтронографические данные позволяют легко отделить эффекты, связанные с ангармонизмом температурного фактора, от эффектов анизотропии форм-фактора атома<sup>1</sup>.

Используя индексы Миллера и суммируя по всем позициям (4.4.25), получим

$$F(\mathbf{Q}) = F(hkl) = \begin{cases} 4bT_c(\mathbf{Q}) & \text{для всех четных и всех нечетных } hkl \\ 0 \dots & \text{для остальных } hkl \end{cases} \quad (4.4.27)$$

Запишем  $T_c(\mathbf{Q})$  через индексы  $hkl$ , учитывая уравнение (4.4.18) с выброшенными двумя малыми последними членами,

$$T_c(\mathbf{Q}) = \exp\left\{-\left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \frac{k_B T}{2a} \left[1 + T\left(2\chi\gamma_G - 20k_B \frac{\gamma}{a^2}\right)\right]\right\} = \\ = \exp\left\{-8\pi^2 \frac{k_B T}{a} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \left[1 + T\left(2\chi\gamma_G - 20k_B \frac{\gamma}{a^2}\right)\right]\right\}, \quad (4.4.28)$$

т. е. зависимость  $\ln|F|$  от  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$  имеет линейный вид, что соответствует эксперименту. Однако в отличие от гармонического кристалла наклон графика изменен как за счет квазигармонического члена вида  $2\chi\gamma_G$ , так и за счет чисто ангармонического члена  $20 \frac{k_B \gamma}{a^2}$ , т. е.

$$B = B^h \left(1 + T \left[2\chi\gamma_G - 20 \frac{k_B \gamma}{a^2}\right]\right), \quad (4.4.29)$$

если гармонический температурный фактор имеет вид  $T_c(Q) = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ . Экспериментальное исследование ангармонических эффектов дает хорошее подтверждение теории. На рис. 30 представлены экспериментальные данные для кристалла Al [43]. Кривая 1 рассчитана без учета ангармонизма ( $\chi=0$ ,  $\gamma=0$ ). Кривая 2 рассчитана в квазигармоническом приближении ( $\chi \neq 0$ ,  $\gamma=0$ ) по формуле (4.4.4). Кривая 3, рассчитанная по (4.4.29), хорошо совпадает с экспериментальной кривой при  $\gamma = -0,7 \cdot 10^{-12}$  эрг/Å<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Естественно, что нейтронографические дифракционные данные не содержат информации об анизотропии распределения электронной плотности атомов (кроме специальных случаев), так как рассеяние нейтронов происходит на ядрах атомов.

Сравнение теории с экспериментом было проведено также и для KCl [44] (рис. 31). Использовались значения  $\gamma_K = -0,59 \cdot 10^{-12}$  эрг/А<sup>4</sup>,  $\gamma_{Cl} = -0,40 \cdot 10^{-12}$  эрг/А<sup>4</sup>.

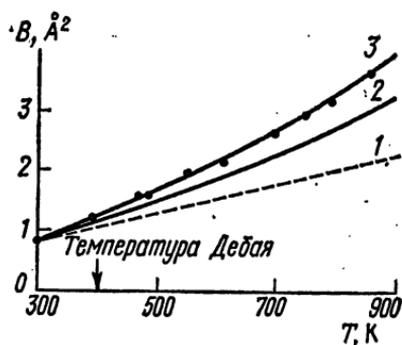


Рис. 30. Зависимость  $B$ -фактора от температуры для алюминия. Точками изображена экспериментальная зависимость

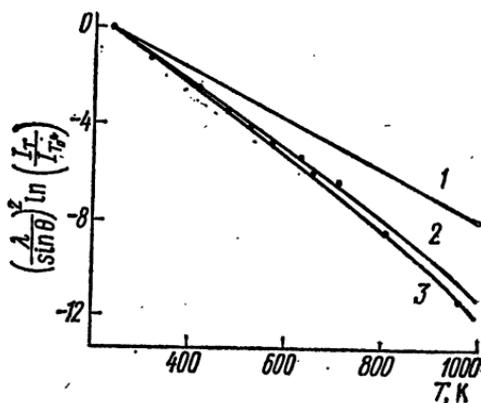


Рис. 31. Зависимость  $\frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta} \ln \left( \frac{I_T}{I_{T_0}} \right)$  от температуры  $T$  для KCl. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют гармоническому, квазигармоническому и ангармоническому приближениям. Точки обозначают экспериментальные значения

И этот эксперимент показал удовлетворительное согласие ангармонической теории с опытными данными.

**Структура алмаза. «Запрещенные рефлексы».** В кубической ячейке алмаза восемь одинаковых атомов находятся в тетраэдрическом окружении своих четырех ближайших соседей (рис. 32). Выбирая начало ячейки в центре симметрии посередине между двумя соседними атомами, запишем координаты атомов в следующем виде:

$$\frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \quad \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8} \quad \frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{3}{8} \quad \frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} \quad (A)$$

(4.4.30)

$$\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \quad \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8} \quad \frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{5}{8} \quad \frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \quad (B)$$

Первые четыре положения (A) имеют ближайших соседей вдоль [111], вторые четыре положения (B) — вдоль  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ . Все атомы находятся в положении  $\bar{4}3m$  симметрии, и, следовательно, в выражении (4.4.22)  $B(Q) = 0$ . Положения (A) и (B) связаны центром симметрии, поэтому  $T_{CB} = T_{CA}$ ,  $T_{AB} = -T_{BA}$ . Подставим атомные координаты в (4.2.24):

$$F(hkl) = 8bT_{cA} \cos \left[ \frac{7\pi}{4} (h + k + l) \right] - 8bT_{aA} \sin \left[ \frac{7\pi}{4} (h + k + l) \right]. \quad (4.4.31)$$

Таким образом, структурная амплитуда подразделяется на четыре группы, зависящие от величины суммы миллеровских индексов:

$$F(hkl) = \begin{cases} 8bT_{cA} & \text{для } h+k+l=4n, \\ 8ibT_{aA} & \text{для } h+k+l=4n+2, \\ 4\sqrt{2}b(T_{cA}+iT_{aA}) & \text{для } h+k+l=4n+1, \\ 4\sqrt{2}b(T_{cA}-iT_{aA}) & \text{для } h+k+l=4n-1. \end{cases} \quad (4.4.32)$$

(Здесь  $n$  — целое.) В гармоническом приближении  $T_{aA}=0$ , следовательно,  $4n+2$  рефлексы запрещены. Но если принять во внимание ангармонический вклад в температурный фактор, то они уже будут не запрещены. Появление  $4n+2$  нейтронных рефлексов для структуры алмаза было предсказано Даусоном и Виллисом [45] и подтверждено в нейтрон-дифракционных экспериментах на кремнии [37]. Для рентгеновских лучей ситуация значительно сложнее, чем для нейтронов, потому что запрещенные рефлексы могут также появиться по другим причинам (например, анизотропия  $f_k(Q)$ ).

Запишем одноатомный потенциал (4.4.15), пренебрегая членами выше третьего порядка:

$$V(\mathbf{u}) = V_0 + \frac{1}{2} \alpha u^2 + \beta u_1 u_2 u_3. \quad (4.4.33)$$

Тогда выражения для  $T_{cA}$  и  $T_{aA}$  могут быть получены из (4.4.16) при  $\gamma=\delta=0$ :

$$T_{cA} = \exp\left(-\frac{Q^2 k_B T}{2\alpha}\right), \quad (4.4.34)$$

$$T_{aA} = \exp\left(-\frac{Q^2 k_B T}{2\alpha}\right) (k_B T)^2 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^3 \frac{\beta}{\alpha^3} hkl. \quad (4.4.35)$$

Из выражений (4.4.32), (4.4.34) и (4.4.35) можно сделать выводы:  $4n$  рефлексы остаются теми же, что и для гармонического кристалла, так как  $T_{cA}$  не содержит постоянную  $\beta$ , характеризующую ангармонический вклад в потенциале  $V(\mathbf{u})$ ;  $4n+2$  рефлексы уже не запрещены, их интенсивность увеличивается с ростом температуры;  $4n+1$  рефлексы более интенсивны, чем  $4n-1$ , в то время как для гармонического кристалла они равны.

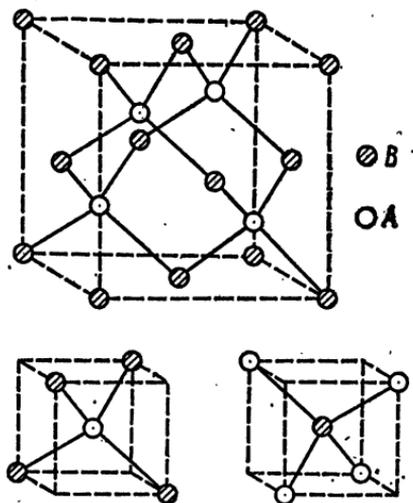


Рис. 32. Структура алмаза. На рисунке заштрихованными кружками обозначены атомы, находящиеся в  $B$ -положениях, а светлыми — в  $A$ -положениях

Кремний имеет структуру алмаза, которая может быть представлена как две вложенные друг в друга гранецентрированные кубические решетки (А) и (В), сдвинутые вдоль диагонали куба на ее четверть. Тетраэдрические  $3s3p^3$ -гибридные ковалентные связи положения (А) направлены противоположно гибридным связям положения (В). Эта антисимметрия зарядовой плотности долгое время принималась за объяснение появления запрещенных рефлексов. Однако ангармонические колебания, как было показано выше, тоже приводят к появлению запрещенных рефлексов. Каждый атом в структуре алмаза расположен так, что в одном направлении у него ближайший сосед, а в противоположном — «дыра». Поэтому ангармонические колебания ядра в этом окружении происходят таким образом, что ядро при колебаниях больше времени проводит в направлении «дыры», чем в направлении связи. Это тетраэдрическое распределение колебаний с лопастями, направленными к «дырам», противоположно тетраэдрическому распределению заряда с лопастями, направленными вдоль связей. Следовательно, эти два эффекта противоположны друг другу, и разделить их вклад по рентгеновским дифракционным данным трудно. Нейтроны же взаимодействуют только с ядрами, и поэтому запрещенные рефлексy описываются только ангармоническим движением.

Экспериментальная регистрация рефлекса 222 была проведена на кремний в нейтронографическом эксперименте в области температур от комнатной до  $1350^\circ\text{C}$  [37]. Рефлекс с трудом регистрируется при комнатной температуре, но его интенсивность быстро растет с температурой. В соответствии с теорией структурный фактор для рефлекса 222 имеет вид

$$F(222) = 8ib \exp\left(-\frac{Q^2 k_B T}{2a}\right) Y_{222}, \quad Y_{222} = 8 \left(\frac{2\pi}{a_0}\right)^3 \frac{\beta}{a^3} (k_B T)^2. \quad (4.4.36)$$

Уравнение (4.4.36) предсказывает квадратичную зависимость величины  $Y_{222}$  от температуры, это подтверждается экспериментом (рис. 33).

Рентгеновское изучение запрещенных отражений в кремнии было проведено в области температур  $20\text{--}500^\circ\text{C}$  для рефлекса 442. Интегральная интенсивность уменьшалась от  $20$  до  $250^\circ\text{C}$ , а затем снова увеличивалась и при  $500^\circ\text{C}$  превышала интенсивность, соответствующую комнатной температуре в четыре раза [46] (рис. 34). Такая неожиданная температурная зависимость объясняется взаимным влиянием на структурную амплитуду  $F$  антисимметричного распределения заряда  $F_{\text{связь}}$  и ангармонического теплового движе-

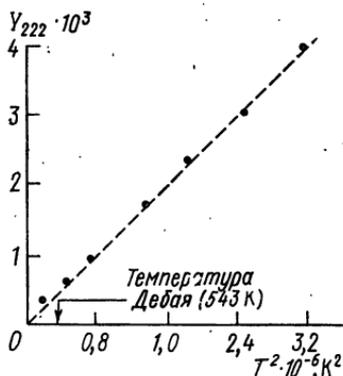


Рис. 33. Зависимость величины  $Y_{222}$  (см. (4.4.36)) от  $T^2$  для кремния. Точки соответствуют экспериментальным значениям

ния  $F_{\text{ангарм}}$ . При комнатной температуре  $F_{\text{связь}}$  имеет противоположный знак и больше по величине, чем  $F_{\text{ангарм}}$ . Но ангармонический вклад увеличивается с температурой и достигает  $F_{\text{связь}}$  при  $250^\circ\text{C}$ . Рассмотренные выше эффекты показывают необходимость учета ангармонизма для получения прецизионных рентгеновских данных.

Интересна работа [36], проделанная Копером и другими по изучению эффектов ангармонизма для фторида бария, имеющего

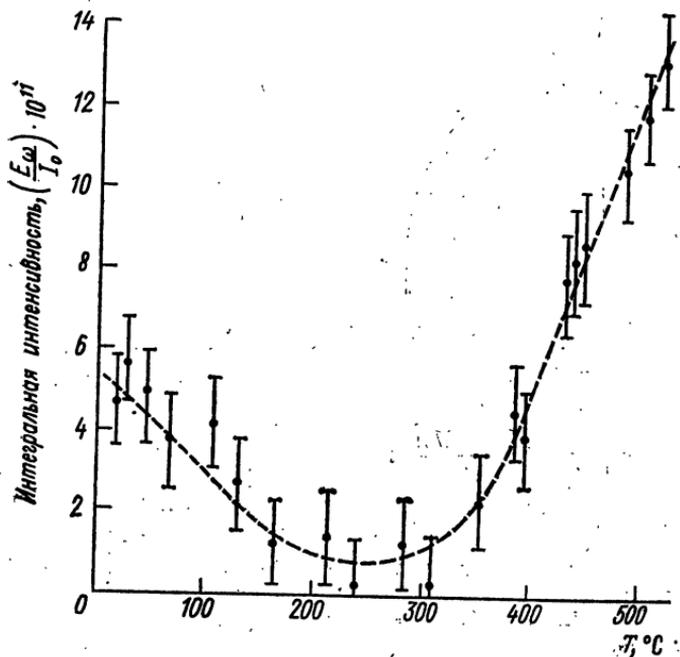


Рис. 34. Зависимость интегральной интенсивности рентгеновского отражения 442 от температуры для кремния

структуру флюорита. Нейтронный эксперимент проводился в области температур от комнатной (температура Дебая для  $\text{BaF}_2$ ) до  $870\text{ K}$  (около точки плавления). Использовался цилиндрический монокристалл с осью вдоль  $[01\bar{1}]$ , все рефлексы  $hkl$  измерялись в зоне, перпендикулярной к оси цилиндра, а интенсивности корректировались на экстинкцию<sup>1</sup> и ТДР. Окончательная ошибка была около 1%. Основные результаты эксперимента следующие. При  $20^\circ\text{C}$  интенсивность рефлекса  $11\bar{1}1$  на 20% больше, чем интенсивность рефлекса 577, а при  $400^\circ\text{C}$  —  $11\bar{1}1$  уже в два раза интенсивнее, чем 577. Эти два рефлекса имеют одинаковые значения  $h^2 + k^2 + l^2 = Q^2 = 123$ . По гармонической теории структурная амплитуда для кристаллов типа флюорита зависит только от длины вектора  $Q$ :  $F(hkl) = 4b_{\text{Ba}} \exp(-Q^2 k_B T / 2a_{\text{Ba}})$ , и эти два рефлекса должны иметь одинаковую интенсивность при любой температуре.

<sup>1</sup> Экстинкция будет рассмотрена в седьмой теме.

Квазигармоническая теория, в которой параметр  $\alpha_{\text{Ва}}$  становится зависимым от  $T$ , дает тот же результат. Подобное различие интенсивностей происходит и для других групп отражения с нечетными индексами, имеющих то же значение  $|Q|$ , например 933 и 755. В данной группе сильнее оказывается рефлекс с индексами типа  $h+k+l=4n+1$ , а слабее — с индексами  $h+k+l=4n-1$ . Группа отражений с четными индексами дает одинаковые отражения при одинаковых  $|Q|$ . Все наблюдаемые эффекты находят удовлетворительное объяснение введением только одного ангармонического потенциального параметра  $\beta_F$ , который характеризует антисимметричную составляющую температурного фактора атома фтора. Рис. 35 показывает сечение функции плотности вероятности атома фтора, подсчитанной для комнатной температуры. Анизотропия функции плотности вероятности относительно мала, но достаточна для объяснения приведенных выше экспериментальных фактов.

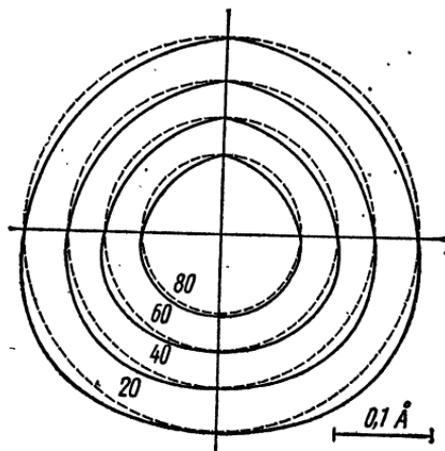


Рис. 35. (110) сечение функции плотности вероятности атома фтора в  $\text{BaF}_2$ . Штриховые окружности соответствуют равным значениям функции плотности вероятности для гармонического приближения

Теоретически рассчитать поправку на ангармонизм тепловых колебаний удастся только для относительно простых структур в связи с тем, что с усложнением структуры быстро растет число независимых параметров, не имеющих реального физического смысла.

Для рентгеновского излучения встает еще проблема разделения анизотропных вкладов от температурного фактора и от функции атомного рассеяния. До некоторой степени асферичность зарядовой плотности вокруг атома может быть представлена посредством формального анизотропного теплового движения сферических атомов. Поэтому в общем довольно трудно отличить эффект асферичности атомного рассеивающего фактора и анизотропного температурного фактора в рентгеновском эксперименте.

Нейтроннографические измерения однозначно выделяют анизотропию только температурного фактора, поэтому совместное использование нейтронно- и рентгенографических методов весьма желательно.

Формализм Джонсона. Последовательный теоретический расчет ангармонических членов температурного фактора и их экспериментальное определение методом, описанным выше, удаются только для очень простых структур [38, 39, 41, 47]. Практически ангармонические члены температурного фактора могут определяться МНК по алгоритму, предложенному Джонсоном [40].

Ранее было введено понятие функции плотности вероятности. В координатах, связанных с центром атома, функция плотности вероятности  $s$ -го атома дается выражением (4.3.12):

$$\rho_s(\mathbf{u}) = \left( \frac{\det \mathbf{B}^{-1}(s)}{8\pi^3} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{B}^{-1}(s) \mathbf{u} \right),$$

а ее фурье-образом является температурный фактор (4.3.2):

$$T_s(\mathbf{Q}) = \int \rho_s(\mathbf{u}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{u}) d^3\mathbf{u} = \exp \left( -\frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{B}(s) \mathbf{Q} \right),$$

$$\rho_s(\mathbf{u}) = \int T_s(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{u}) d^3\mathbf{Q}.$$

В координатах, связанных с началом ячейки, функция плотности вероятности имеет вид:

$$\rho_s(\mathbf{u}) = \left( \frac{\det \mathbf{B}^{-1}(s)}{8\pi^3} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{1}{2} (\mathbf{u} - \mathbf{r}_s)^T \mathbf{B}^{-1}(s) (\mathbf{u} - \mathbf{r}_s) \right], \quad (4.4.37)$$

где  $\mathbf{r}_s$  — обозначает среднее положение атома  $s$ . Фурье-образом (4.4.37) будет характеристическая функция

$$\Phi(\mathbf{Q}) = \exp \left( i\mathbf{r}_s^T \mathbf{Q} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^T \mathbf{B}^{-1}(s) \mathbf{Q} \right). \quad (4.4.38)$$

Записав (4.4.38) в компонентах и применив правило суммирования по дважды встречающемуся индексу, получим

$$\Phi(\mathbf{Q}) = \exp \left( i r_j^j Q_j - \frac{1}{2} B^{jk} Q_j Q_k \right). \quad (j, k = 1, 2, 3) \quad (4.4.39)$$

Умножим эту экспоненту на атомный рассеивающий фактор  $f_s(\mathbf{H})$ , просуммируем по  $n$  атомам в элементарной ячейке и перейдем к миллеровским индексам, тогда

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{s=1}^n f_s(\mathbf{H}) \exp(i2\pi r_s^j h_j - b_s^{jk} h_j h_k). \quad (4.4.40)$$

Полученное выражение совпадает с обычной формулой для структурной амплитуды с анизотропным температурным множителем.

Итак, в приближении гармонических анизотропных колебаний функция плотности вероятности имеет вид трехмерного распределения Гаусса (4.4.37), характеризуемого вектором  $\mathbf{r}_s$  и симметричной матрицей  $\mathbf{B}^{-1}(s)$ .

В общем случае ангармонического движения функция плотности вероятности может быть разложена в ряд около своего приближения нулевого порядка. Возьмем в качестве такого нулевого приближения гауссову функцию плотности вероятности  $p(\mathbf{u}, \text{норм})$  и разложим около нее общую функцию плотности вероятности  $p(\mathbf{u}, \text{общ})$  в ряд по производным возрастающего порядка. Это разложение, перестроенное так, чтобы получилось наилучшее приближение с конечным числом членов, называется разложением Чебышева — Кремера (в иностранной литературе — Edgeworth

expansion). Оно может быть выражено как серия дифференциальных операторов, действующих на  $p(\mathbf{u}, \text{норм})$ , или через многомерные полиномы Эрмита. Разложение Чебышева — Кремера общей функции плотности вероятности около  $p(\mathbf{u}, \text{норм})$  имеет вид

$$p(\mathbf{u}, \text{общ}) = \{1 + D_1(\mathbf{u}) + D_2(\mathbf{u}) + \dots\} p(\mathbf{u}, \text{норм}), \quad (4.4.41)$$

где  $D_1, D_2, D_3 \dots$  — дифференциальные операторы [40].

Фурье-образом  $p(\mathbf{u}, \text{общ})$  будет характеристическая функция

$$\Psi_s(\mathbf{Q}) = \exp\left(iK_s^i Q_j + \frac{i^2}{2!} K_s^{jk} Q_j Q_k + \frac{i^3}{3!} K_s^{jkl} Q_j Q_k Q_l + \dots\right). \quad (4.4.42)$$

Это так называемое разложение по кумулянтам (cumulant expansion), где коэффициенты  $K_s^i, K_s^{jk}, K_s^{jkl}, \dots$  — симметричные тензоры первого, второго, третьего, ... рангов, известные как первые три кумулянта функции  $\Psi_s(\mathbf{Q})$ .

Характеристическую функцию  $\Psi_s(\mathbf{Q})$  можно преобразовать в выражение для структурного фактора с ангармоническим температурным фактором аналогично тому, как было сделано ранее с (4.4.39). Произведем замену:

$$a_s^j = K_s^j,$$

$$b_s^{jk} = 2\pi^2 K_s^{jk}, \quad (4.4.43)$$

$$c_s^{jkl} = \frac{4\pi^3}{3} K_s^{jkl}, \quad d_s^{jklm} = \frac{2\pi^4}{3} K_s^{jklm}, \quad (j, k, l, m = 1, 2, 3)$$

тогда получим

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{s=1}^n f_s(\mathbf{H}) \exp(i2\pi a_s^j h_j - b_s^{jk} h_j h_k - c_s^{jkl} h_j h_k h_l + d_s^{jklm} h_j h_k h_l h_m - \dots). \quad (4.4.44)$$

Сравнивая это уравнение с (4.4.40), легко заметить, что  $a_s^j$  соответствует координатам среднего положения атома,  $b_s^{jk}$  — анизотропным тепловым коэффициентам; члены  $c_s^{jkl}, d_s^{jklm}, \dots$  характеризуют ангармонизм теплового движения. Коэффициенты  $a_s^j, b_s^{jk}, c_s^{jkl}, d_s^{jklm}, \dots$  — симметричны по всем индексам, и, следовательно,  $a_s^j$  имеет три независимых члена,  $b_s^{jk}$  — шесть,  $c_s^{jkl}$  — десять, а  $d_s^{jklm}$  — пятнадцать при точечной симметрии  $C_{1v}$ . Видно, что увеличение числа ангармонических членов, принимаемых в рассмотрение, приводит к резкому увеличению числа независимых параметров модели. Однако здесь можно учесть два обстоятельства; во-первых, члены выше четвертого порядка по  $h_j$  обычно малы и выходят за пределы точности дифракционного эксперимента; во-вторых, существует ряд ограничений, накладываемых на число независимых коэффициентов тензоров  $b_s^{jk}, c_s^{jkl}, d_s^{jklm}$  точечной группы симметрии атома. Например, для симметрии  $\bar{4}3m$  остается только один коэффициент  $c^{123}$  из десяти независимых эле-

Число независимых коэффициентов симметричных по всем индексам тензоров первого — пятого рангов для 32 точечных групп симметрии

Точечная группа симметрии	Ранг тензора					Точечная группа симметрии	Ранг тензора				
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
1	3	6	10	15	21	$\bar{3}$	0	2	0	5	0
$\bar{1}$	0	6	0	15	0	$3m$	1	2	3	4	5
$m$	2	4	6	9	12	$32$	0	2	1	4	2
2	1	4	4	9	9	$\bar{3}m$	0	2	0	4	0
$2/m$	0	4	0	9	0	$\bar{6}$	0	2	2	3	4
$mm2$	1	3	3	6	6	6	1	2	2	3	3
222	0	3	1	6	3	$6/m$	0	2	0	3	0
$mmm$	0	3	0	6	0	$\bar{6}m2$	0	2	1	3	2
4	1	2	2	5	5	$6mm$	1	2	2	3	3
$\bar{4}$	0	2	2	5	4	$622$	0	2	0	3	0
$4/m$	0	2	0	5	0	$6/mmm$	0	2	0	3	0
$4mm$	1	2	2	4	4	23	0	1	1	2	1
$\bar{4}2m$	0	2	1	4	2	$m3$	0	1	0	2	0
422	0	2	0	4	1	$\bar{4}3m$	0	1	1	2	1
$4/mmm$	0	2	0	4	0	432	0	1	0	2	0
3	1	2	4	5	7	$m3m$	0	1	0	2	0

ментов тензора  $c^{ijkl}$ . Этот частный результат был уже получен ранее (см. с. 114). Выше приведена табл. 5, которая показывает число независимых коэффициентов тензоров первого — пятого рангов для каждой из 32 точечных групп [34, 40, 48].

Можно заметить, что все centrosимметричные точечные группы имеют нулевые тензоры нечетного ранга. Три неcentrosимметричные группы 422, 622, 432 имеют нулевые тензоры третьего ранга, но это не относится к тензорам нечетных рангов высшего порядка. В табл. 6 [34, 40, 48] представлены независимые коэффициенты в декартовых координатах для симметричного тензора третьего ранга в точечных группах симметрии, разрешенных табл. 5. Аналогично для тензора четвертого ранга приведена табл. 7.

Соотношения между независимыми коэффициентами тензоров второго — четвертого рангов для координат, связанных с решеткой, можно найти в Интернациональных таблицах рентгеновской кристаллографии [8, т. IV].

Уравнение (4.4.44) может служить основой для определения с помощью МНК наилучших значений коэффициентов  $a^j$ ,  $b^{jk}$ ,  $c^{ijkl}$ .... Можно отметить, что в общем случае двух-, трех-, четырехкумулянтной модели требуется 9, 19, 34 параметра на атом

Соотношение между элементами симметричного по всем индексам тензора третьего ранга в декартовых координатах\*

Точечная группа симметрии	Индексы тензора — $c^{jkl}$										Полное число независимых элементов тензора
	111	222	333	211	122	311	133	322	233	123	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
	кратность										
	1	1	1	3	3	3	3	3	3	6	
1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	10
$m (m \perp Z)$	A	B	0	D	E	0	G	0	I	0	6
$m (m \perp Y)$	A	0	C	0	E	F	G	H	0	0	6
$2 (2 \parallel Z)$	0	0	C	0	0	F	0	H	0	J	4
$2 (2 \parallel Y)$	0	B	0	D	0	0	0	0	I	J	4
$mm2$	0	0	C	0	0	F	0	H	0	0	3
$\bar{2}22, \bar{4}2m, 23, \bar{4}3m$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	J	1
$4, 4mm, 6, 6mm$	0	0	C	0	0	F	0	F	0	0	2
$\bar{4}$	0	0	0	0	0	F	0	-F	0	J	2
$\bar{4}m2 (m \perp X)$	0	0	0	0	0	F	0	-F	0	0	1
3	A	B	C	-B	-A	F	0	F	0	0	4
$3m (m \perp Y)$	A	0	C	0	-A	F	0	F	0	0	3
$3 (m \perp X)$	0	B	C	-B	0	F	0	F	0	0	3
$32 (2 \parallel Y), \bar{6}m2 (m \perp X)$	0	B	0	-B	0	0	0	0	0	0	1
$32 (2 \parallel X), \bar{6}2m (2 \parallel X)$	A	0	0	0	-A	0	0	0	0	0	1
$\bar{6}$	A	B	0	-B	-A	0	0	0	0	0	2

\* См. сноску к табл. 4 на с. 108.

соответственно — это значительно усложняет решение задачи для низкосимметричных структур.

В работе Фингера и др. [49] было проведено исследование влияния ангармонических тепловых колебаний на распределение электронной плотности вокруг ионов  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в шпинелях  $Ni_2SiO_4$  и  $Fe_2SiO_4$ . На карте разностной электронной плотности  $Ni_2SiO_4$  в плоскости Ni—O—Si были обнаружены четыре максимума  $+0,5 e \text{ \AA}^{-3}$  на расстоянии  $\sim 0,5 \text{ \AA}$  вдоль направлений  $[111]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  и два минимума  $-1,0 e \text{ \AA}^{-3}$  на этом же расстоянии по обе стороны от атома Ni вдоль направления связи Ni—O. Пространственная группа  $Ni_2SiO_4$  есть  $\bar{F}d3m$ ; атом Ni находится в положении с точечной симметрией  $\bar{3}m$ . Поэтому для четырехкумулянтной модели ангармонических тепловых колебаний атома Ni остаются две компоненты тензора второго ранга  $b^{jh}$  и четыре

Соотношение между элементами симметричного по всем индексам тензора четвертого ранга в декартовых координатах\*

$djklm$	Индексы тензора	1111	2222	3333	2111	1222	3111	1333	3222	2333	1122	3311	2233	1123	2213	3312	Полное число независимых элементов
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	P	
	Кратность	1	1	1	4	4	4	4	4	4	6	6	6	12	12	12	
	Точечная группа симметрии	1	1	1	4	4	4	4	4	4	6	6	6	12	12	12	
1, $\bar{1}$		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	P	15
2, $m$ , $2/m$ ( $2 \parallel Y$ , $m \perp Y$ )		A	B	C	0	0	F	G	0	0	J	K	L	0	N	0	9
2, $m$ , $2/m$ ( $2 \parallel Z$ , $m \perp Z$ )		A	B	C	D	E	0	0	0	0	J	K	L	0	0	P	9
222, $mm2$ , $mmm$		A	B	C	0	0	0	0	0	0	J	K	L	0	0	0	6
3, $\bar{3}$		3J	3J	G	0	0	F	0	-M	0	J	L	L	M	-F	0	5
32, $3m$ , $\bar{3}m$		3J	3J	C	0	0	0	0	-M	0	J	L	L	M	0	0	4
4, $\bar{4}$ , $4/m$		A	A	C	D	-D	0	0	0	0	J	L	L	0	0	0	5
422, $4mm$	}	A	A	C	0	0	0	0	0	0	J	L	L	0	0	0	4
$\bar{4}2m$ , $4/mmm$			A	A	C	0	0	0	0	0	0	J	L	L	0	0	0
6, $\bar{6}$ , $6/m$ , $\bar{6}22$	}	3J	3J	C	0	0	0	0	0	0	J	L	L	0	0	0	3
$6mm$ , $\bar{6}m2$ , $6/mmm$			3J	3J	C	0	0	0	0	0	0	J	L	L	0	0	0
23, $m\bar{3}$ , $432$	}	A	A	A	0	0	0	0	0	0	L	L	L	0	0	0	2
$\bar{4}3m$ , $m\bar{3}m$			A	A	A	0	0	0	0	0	0	L	L	L	0	0	0

\* См. сноску к табл. 4 на с. 108.

компоненты тензора четвертого ранга  $d^{jklm}$ . Уточнение температурного фактора для четырехкумулянтной модели проводилось по формуле:

$$\exp(-h_j h_k b_{jk} - h_j h_k h_l h_m d_{jklm}),$$

где для никеля (в работе использована нестандартная установка)

$$b_{11} = b_{22} = b_{33}, \quad b_{12} = b_{13} = b_{23},$$

$$d_{1111} = d_{2222} = d_{3333}, \quad d_{1123} = d_{1223} = d_{1233},$$

$$d_{1112} = d_{1113} = d_{1222} = d_{1333} = d_{2333} = d_{3222}, \quad d_{1122} = d_{2233} = d_{1133},$$

для атома кремния  $b_{11} = b_{22} = b_{33}, \quad b_{12} = b_{13} = b_{23} = 0,$

для атома кислорода  $b_{11} = b_{22} = b_{33}, \quad b_{12} = b_{13} = b_{23}.$

Результаты обычного и четырехкумулянтного уточнения приведены в табл. 8. R-фактор уменьшился с 1,4 до 1,1%<sup>1</sup>, причем характер распределения в двух рассмотренных случаях оказался существенно различным. Анализ табл. 8 показывает, что только

Таблица 8

Четырехкумулянтное уточнение структуры  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  [49]

Атом	Параметр	Обычное двухкумулянтное уточнение $\times 10^6$	Четырехкумулянтное уточнение $\times 10^6$
Ni	$b_{11}$	96(3)	78(8)
	$b_{12}$	-5(4)	-4(2)
	$d_{1111}$	—	-0,16(3)
	$d_{1112}$	—	-0,00(1)
	$d_{1123}$	—	+0,02(1)
	$d_{1123}$	—	0,00(1)
Si	$b_{11}$	76(5)	67(5)
O	$b_{11}$	130(6)	122(5)
	$b_{12}$	-15(10)	-12(8)

Примечание. В скобках приведены стандартные отклонения.

член  $d_{1111}$  существенно отличен от нуля и что коэффициенты  $b_{jk}$  уменьшились для всех атомов. Для  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  аналогичных закономерностей не обнаружено. Следует подчеркнуть, что упомянутые особенности на карте разностной электронной плотности могут

$$^1 R = \left[ \frac{\sum \omega (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum \omega |F_0|^{2\omega}} \right]^{1/2},$$

здесь  $|F_0|$  и  $|F_c|$  — модули наблюдаемых и вычисленных структурных амплитуд соответственно, а  $\omega$  — весовые коэффициенты.

возникать как благодаря ангармоническим колебаниям ядра никеля, так и асферичности в распределении плотности  $3d$ -электронов на  $t_{2g}$ -орбитали атома переходного металла Ni. Окончательный ответ на вопрос о причинах этих особенностей может дать совместный рентген-нейтронодифракционный эксперимент. В работе [50] на основании только рентгеновских данных показано, что вероятнее всего особенности электронной плотности возникают благодаря второму механизму.

### § 5. Температурный фактор молекулярных кристаллов. Модель жесткого тела (The rigid-body model)

В молекулярных кристаллах, в ячейках которых содержится несколько одинаковых молекул, связи между атомами в одной молекуле обычно значительно сильнее, чем связи между отдельными молекулами. Тепловые колебания в таких кристаллах удоб-

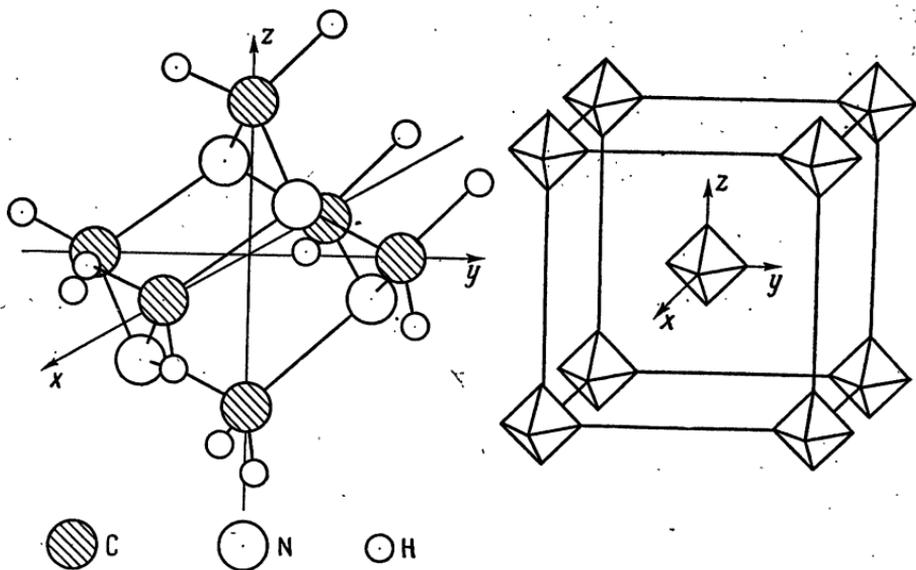


Рис. 36. Структура гексаметилентетрамина  $C_6N_4H_{12}$

но рассматривать следующим образом. Атомы в одной молекуле считаются жестко закрепленными друг относительно друга, а тепловое движение выражается в колебаниях одних жестких молекул относительно других. В качестве примера таких структур можно привести структуру гексаметилентетрамина, изображенную на рис. 36. Фононный спектр таких кристаллов имеет вид, приведенный на рис. 37. Шесть ветвей спектра, соответствующих трем поступательным и трем вращательным степеням свободы молекулы как твердого тела, значительно отделены от остальных

(внутренних) ветвей, соответствующих колебаниям атомов внутри отдельной молекулы. Разделение колебаний атомов на внутренние и внешние моды движения составляет суть приближения модели жесткого тела (The rigid-body model или далее сокращено *RB*-модель).

Рассмотрим возможность приложения *RB*-модели к определению температурного фактора молекулярных кристаллов. Итак, пусть внешние (решеточные) моды описывают колебания молекул как жестких единиц, а внутренние (молекулярные) моды

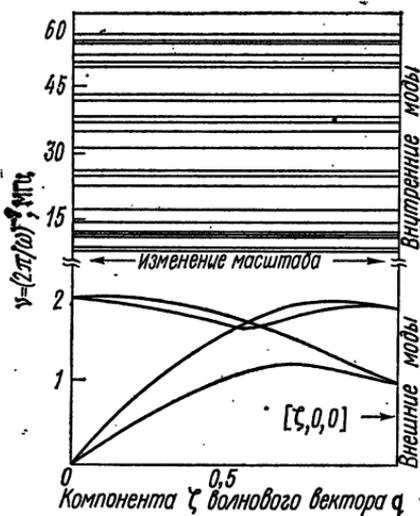


Рис. 37. Фононный спектр гексаметилтетрамина

описывают колебания атомов в пределах одной молекулы. Мода частоты входит в выражение для среднеквадратичного теплового смещения (4.4.2) как  $\omega^{-2}$ , так что низкочастотные внешние моды будут давать в смещение атомов больший вклад, чем высокочастотные внутренние моды. В модели жесткого тела, используемой для интерпретации температурных факторов, полностью игнорируется вклад внутренних мод. Такая «кристаллографическая» *RB*-модель в действительности является более грубой аппроксимацией, чем *RB*-модель, используемая при описании динамики решетки. В последнем случае внутренними модами не пренебрегают, они трактуются как эквивалентные моды свободной молекулы. Таким же образом мы можем расширить кристаллографическую *RB*-модель и включить вклад внутренних мод в температурный фактор.

Существует ряд преимуществ применения *RB*-модели при уточнении кристаллических структур. Во-первых, модель используется для оценки поправки на длину связи, происходящей благодаря существованию либрационных мод движения. Если молекула совершает либрационные колебания вокруг оси, проходящей рядом с центром молекулы, то атомы движутся по дугам и их среднее положение смещается к центру. Этот сдвиг может превышать 0,02 Å. Во-вторых, это общее преимущество, связанное с уменьшением числа тепловых параметров в *RB*-модели по сравнению с обычным методом уточнения тепловых параметров для каждого атома.

В § 3 было показано, что тепловые колебания атома можно охарактеризовать гауссовой функцией плотности вероятности и математически описать симметричной  $3 \times 3$  матрицей среднеквадратичного смещения  $\mathbf{B}^{\text{атом}}(k)$ ,  $ij$ -элемент которого представляет среднее значение смещения  $k$ -го атома вдоль декартовой  $i$ -оси,

умноженное на его смещение вдоль  $j$ -оси (см. (4.3.10)).

$$\mathbf{V}_{\text{атом}}(\kappa) = \langle \mathbf{u}^T(\kappa) \mathbf{u}(\kappa) \rangle.$$

Перепишем это выражение в виде

$$\mathbf{V}_{\text{атом}}(\kappa) = \sum_{jq} (\mathbf{U}^*(\kappa, jq))^T \mathbf{U}(\kappa, jq), \quad (4.5.1)$$

где суммирование ведется по всем  $3nN$  модам колебаний, а  $\mathbf{U}(\kappa, jq)$  — вектор смещения атома  $\kappa$  в моде  $(jq)$ . В случае жестких молекул заменим трехмерный вектор  $\mathbf{U}(\kappa, jq)$  на шестимерный  $\mathbf{U}^{\text{мол}}(\kappa, jq)$ , чьи координаты есть три компоненты  $RB$ -трансляционного смещения  $\mathbf{U}$  и три компоненты  $RB$ -либрационного смещения  $\theta$ :

$$\mathbf{U}^{\text{мол}}(\kappa, iq) = \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \end{pmatrix}, \quad (4.5.2)$$

где  $U_1, U_2, U_3$  — смещения молекулы вдоль  $X, Y, Z$ ;  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  — угловые смещения вокруг осей  $X, Y, Z$ .

Таким образом, для молекулярного кристалла с жесткими молекулами матрица  $\mathbf{V}(\kappa)$  принимает вид

$$\mathbf{V}^{\text{мол}}(\kappa) = \sum_{jq} \mathbf{U}^{\text{мол}}(\kappa, jq) (\mathbf{U}^{\text{мол}}(\kappa, jq))^T, \quad (4.5.3)$$

где  $\kappa$  — номер молекулы в примитивной ячейке кристалла, а суммирование идет по  $6n'N$  внешним модам колебаний ( $n'$  — число молекул в ячейке).

Для объяснения физического смысла симметричной  $6 \times 6$  матрицы  $\mathbf{V}^{\text{мол}}(\kappa)$  разобьем ее на четыре матрицы следующей подстановкой:

$$\mathbf{U}^{\text{мол}}(\kappa, jq) = \begin{pmatrix} \mathbf{U}(\kappa, jq) \\ \theta(\kappa, jq) \end{pmatrix}. \quad (4.5.4)$$

Тогда  $\mathbf{V}^{\text{мол}}(\kappa)$  примет вид

$$\mathbf{V}^{\text{мол}}(\kappa) = \begin{pmatrix} \mathbf{T}(\kappa) & \mathbf{S}(\kappa) \\ \mathbf{S}^*{}^T(\kappa) & \mathbf{L}(\kappa) \end{pmatrix}, \quad (4.5.5)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(\kappa) &= \sum_{jq} \mathbf{U}(\kappa, jq) (\mathbf{U}^*(\kappa, jq))^T, \\ \mathbf{S}(\kappa) &= \sum_{jq} \mathbf{U}(\kappa, jq) (\theta^*(\kappa, jq))^T, \\ \mathbf{L}(\kappa) &= \sum_{jq} \theta(\kappa, jq) (\theta^*(\kappa, jq))^T. \end{aligned} \quad (4.5.6)$$

Элементы  $T$ ,  $L$ ,  $S$ -матриц все действительны, и, следовательно, можно считать, что суммирование идет только по действительным частям величин в правой части (4.5.6).

Если обозначить мгновенное трансляционное смещение молекулы из ее положения равновесия через  $u(\kappa)$ , а мгновенное угловое (либрационное) смещение относительно трех декартовых осей, проходящих через центр масс молекулы через  $\theta(\kappa)$ , то матрицы (4.5.6) могут быть выражены как усредненные по времени смещения:

$$\begin{aligned} T(\kappa) &= \langle u(\kappa) u^T(\kappa) \rangle, \\ L(\kappa) &= \langle \theta(\kappa) \theta^T(\kappa) \rangle, \\ S(\kappa) &= \langle u(\kappa) \theta^T(\kappa) \rangle, \end{aligned} \quad (4.5.7)$$

где  $T$  — трансляционная симметричная матрица третьего ранга описывает поступательное (трансляционное) движение молекулы, так же как  $B$ -матрица (4.3.10) описывает поступательное движение атома;  $(e^T T e)$  — среднеквадратичная трансляция в направлении единичного вектора  $e$ .

$L$  — либрационная симметричная матрица третьего ранга описывает вращательное движение молекулы;  $(e^T L e)$  — среднеквадратичное угловое смещение вокруг оси в направлении  $e$ .

$S$  — трансляционно-либрационная матрица, или матрица корреляции, в общем случае несимметричная с девятью независимыми элементами, хотя, как будет показано ниже, не более восьми из них можно определить из дифракционных данных.

В первоначальной формулировке  $RB$ -модели, данной Крукшенком [51],  $S$ -матрица выбрасывалась из рассмотрения. Это так называемая  $TL$ -модель, впоследствии Поли [52] модифицировал  $TL$ -модель, показав, что комбинация либрационного и трансляционного движений может трактоваться как одна либрация вокруг оси, проходящей через точку, смещенную на вектор  $x$  от центра масс молекулы. Эта концепция лежит в основе  $TLX$ -модели. Общая формулировка  $RB$ -модели в терминах  $T, L, S$ -матриц дана Шомакером и Трубладом [53]. Если молекула находится в положении  $\bar{1}$ , то  $S$ -матрица превращается в ноль и  $TLS$ -модель переходит в  $TL$ .

Найдем соотношение между  $B$ -матрицами индивидуальных атомов и  $T, L, S$ -матрицами молекулы. Пусть  $r(\kappa a)$  обозначает равновесное положение атома  $a$  в  $\kappa$ -й молекуле относительно центра масс молекулы, тогда мгновенное атомное смещение равно:

$$u(\kappa a) = u(\kappa) + \theta(\kappa) \times r(\kappa a). \quad (4.5.8)$$

Чтобы выразить векторное произведение в матричном виде, введем антисимметричную матрицу  $R(\kappa a)$ :

$$R(\kappa a) = \begin{pmatrix} 0 & r_3 & -r_2 \\ -r_3 & 0 & r_1 \\ r_2 & -r_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.5.9)$$

где  $r_1, r_2, r_3$  — декартовы координаты вектора  $\mathbf{r}(\kappa\alpha)$ . Тогда уравнение (4.5.8) примет вид

$$\mathbf{u}(\kappa\alpha) = \mathbf{u}(\kappa) + \mathbf{R}(\kappa\alpha)\boldsymbol{\theta}(\kappa). \quad (4.5.10)$$

**B**-матрица для атома  $(\kappa\alpha)$  имеет вид (см. (4.3.10)):

$$\mathbf{B}(\kappa\alpha) = \langle \mathbf{u}(\kappa\alpha)\mathbf{u}^T(\kappa\alpha) \rangle. \quad (4.5.11)$$

Подставляя сюда  $\mathbf{u}(\kappa\alpha)$  из (4.5.10) получим

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\kappa\alpha) &= \langle (\mathbf{u}(\kappa) + \mathbf{R}(\kappa\alpha)\boldsymbol{\theta}(\kappa))(\mathbf{u}^T(\kappa) + \boldsymbol{\theta}^T(\kappa)\mathbf{R}^T(\kappa\alpha)) \rangle = \\ &= \langle \mathbf{u}(\kappa)\mathbf{u}^T(\kappa) \rangle + \mathbf{R}(\kappa\alpha)\langle \boldsymbol{\theta}(\kappa)\boldsymbol{\theta}^T(\kappa) \rangle\mathbf{R}^T(\kappa\alpha) + \langle \mathbf{u}(\kappa)\boldsymbol{\theta}^T(\kappa) \rangle\mathbf{R}^T(\kappa\alpha) + \\ &\quad + \mathbf{R}(\kappa\alpha)\langle \boldsymbol{\theta}(\kappa)\mathbf{u}^T(\kappa) \rangle. \end{aligned} \quad (4.5.12)$$

Или, переходя к **T**, **L**, **S**-матрицам (4.5.7):

$$\mathbf{B}(\kappa\alpha) = \mathbf{T}(\kappa) + \mathbf{R}(\kappa\alpha)\mathbf{L}(\kappa)\mathbf{R}^T(\kappa\alpha) + \mathbf{S}(\kappa)\mathbf{R}^T(\kappa\alpha) + \mathbf{R}(\kappa\alpha)\mathbf{S}^T(\kappa). \quad (4.5.13)$$

Уравнение (4.5.13) дает матрицу среднеквадратичного смещения **B** любого атома в молекуле в терминах трех молекулярных **T**, **L**, **S**-матриц и **R**-матрицы, которая определяет равновесное положение атома. В **RB**-модели тепловой эллипсоид каждого атома определен этим уравнением.

Запишем **S**-матрицу по компонентам

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix}. \quad (4.5.14)$$

тогда два последних члена  $\mathbf{SR}^T + \mathbf{RS}^T$  в (4.5.13) дадут следующую матрицу:

$$\left( \begin{array}{ccc} 2(r_3 S_{21} - r_2 S_{31}) & r_3(S_{22} - S_{11}) + r_1 S_{31} - r_2 S_{32} & r_2(S_{11} - S_{33}) + r_3 S_{23} - r_1 S_{21} \\ r_3(S_{22} - S_{11}) + r_1 S_{31} - r_2 S_{32} & 2(r_1 S_{32} - r_3 S_{12}) & r_1(S_{33} - S_{22}) + r_2 S_{12} - r_3 S_{13} \\ r_2(S_{11} - S_{33}) + r_3 S_{23} - r_1 S_{21} & r_1(S_{33} - S_{22}) + r_2 S_{12} - r_3 S_{13} & 2(r_2 S_{13} - r_1 S_{23}) \end{array} \right) \quad (4.5.15)$$

Очевидно, что диагональные элементы  $S_{11}, S_{22}, S_{33}$  появляются в матрице (4.5.15) только в виде комбинаций  $(S_{22} - S_{11}), (S_{33} - S_{22}), (S_{11} - S_{33})$ , т. е. из дифракционных измерений можно определить именно эти комбинации, а не сами диагональные элементы  $S_{11}, S_{22}, S_{33}$ . Так как три перечисленные выше комбинации удовлетворяют требованию равенства нулю их суммы, то вместо девяти общих элементов **S**-матрицы можно рассматривать восемь.

**T**, **L**, **S**-матрицы должны быть инвариантны относительно операций точечной группы симметрии того положения в молекуле,

которое выбрано в качестве начала координат. Будём называть это положение молекулярным центром. Точечную группу молекулярного центра не надо смешивать с точечной группой самой молекулы. В случае нафталина точечная группа молекулярного центра (точка  $O'$  на рис. 38) есть  $\bar{1}$ , тогда как точечная группа всей молекулы  $mmm$ .  $T$  и  $L$ -матрицы под действием операций симметрии преобразуются аналогично  $B$ -матрице, т. е. как полярный тензор второго ранга. Элементы  $S$ -матрицы составляются из произведений аксиального  $\theta$ - и полярного  $u$ -векторов, и, следовательно,  $S$ -матрица преобразуется как аксиальный тензор второго ранга (см. [54]). Отсюда следует, что если в точечную группу молекулярного центра входит центр симметрии, то  $S=0$  и  $TL$ -модель становится эквивалентной  $TLS$ -модели. Табл. 9 дает полную сводку ограничений

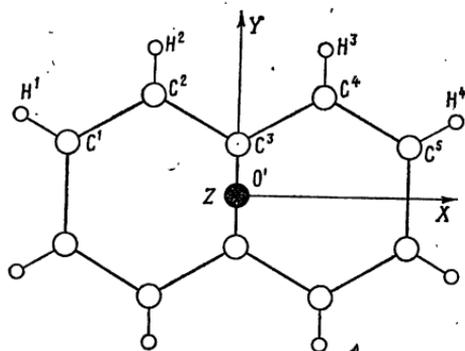


Рис. 38. Молекула нафталина

симметрии на элементы матриц  $B$ ,  $T$ ,  $L$ ,  $S$  ([28, с. 184]). Так как диагональные элементы матрицы  $S$  появляются в выражении для температурного фактора в виде комбинации  $(S_{22}-S_{11})$ ,  $(S_{33}-S_{22})$ ,  $(S_{11}-S_{33})$ , то в некоторых случаях это приводит к уменьшению числа независимых элементов на один. Случаи, когда это уменьшение происходит, отмечены в таблице знаком  $(-1)$ .

При использовании модели жесткого тела для уточнения структур молекулярных кристаллов можно следовать альтернативным процедурам: 1) либо сначала выполняется стандартная процедура уточнения анизотропного температурного фактора для каждого атома, а затем с использованием этих атомных матриц рассчитываются молекулярные  $T$ ,  $L$ ,  $S$ -матрицы; 2) либо уточняется кристаллическая структура в предположении, что атомные температурные факторы удовлетворяют  $RB$ -гипотезе.

Первая процедура проводится в два этапа. Получаемые в обычном уточнении  $6n$  коэффициентов  $\beta_{ij}$  вместе с их стандартными отклонениями являются входными данными для второй компьютерной программы, которая дает 20 коэффициентов  $T$ ,  $L$ ,  $S$ -матриц. Для выполнения этой программы  $\beta$ -матрицы превращаются в соответствующие  $B$ -матрицы, выраженные в декартовых координатах, а затем формула

$$B_{\text{атом}}(\alpha) = T + R(\alpha)LR^T(\alpha) + SR^T(\alpha) + R(\alpha)S^T \quad (4.5.16)$$

подвергается обработке МНК (одно уравнение типа (4.5.16) для каждого независимого атома в молекуле). Элементы  $R(\alpha)$ -матрицы (см. (4.5.9)) берутся из первого уточнения. Декартовы ко-

## Симметричные ограничения на элементы матриц В, Т, L, S [28]

Точечная группа симметрии	Ориентация декартовых осей координат X, Y, Z	Матрицы В, Т, L	Матрица S	Полное число независимых элементов матриц Т, L и S
1	любая	11 12 13 12 22 23 13 23 33	11 12 13 21 22 23 31 32 33	21(-1)
$\bar{1}$	любая	11 12 13 12 22 23 13 23 33	0 0 0 0 0 0 0 0 0	12
<i>m</i>	<i>m</i> ⊥ Z	11 12 0 12 22 0 0 0 33	0 0 13 0 0 23 31 32 0	12
2	2  Z	11 12 0 12 22 0 0 0 33	11 12 0 21 22 0 0 0 33	13(-1)
2/ <i>m</i>	2  Z	11 12 0 12 22 0 0 0 33	0 0 0 0 0 0 0 0 0	8
<i>mm</i> 2	<i>m</i> ⊥ X <i>m</i> ⊥ Y	11 0 0 0 22 0 0 0 33	0 12 0 21 0 0 0 0 0	8
222	2  X 2  Y	11 0 0 0 22 0 0 0 33	11 0 0 0 22 0 0 0 33	9(-1)
<i>mmm</i>	2  X 2  Y	11 0 0 0 22 0 0 0 33	0 0 0 0 0 0 0 0 0	6
4	4  Z	11 0 0	11 12 0	7(-1)
3	3  Z	0 11 0	-12 11 0	
6	6  Z	0 0 33	0 0 33	

Точечная группа симметрии	Ориентация декартовых осей координат X, Y, Z	Матрицы B, T, L	Матрица S	Полное число независимых элементов матриц T, L и S
$\bar{4}$	$\bar{4} \parallel Z$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 33 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 11 & 12 & 0 \\ 12 & -11 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	6
$4/m$ $\bar{3}$ $\bar{6}, 6/m$	$4 \parallel Z$ $\bar{3} \parallel Z$ $3 \parallel Z, 6 \parallel Z$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 33 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	4
$4mm$ $3m$ $6mm$	$4 \parallel Z 2 \parallel Y$ $3 \parallel Z 2 \parallel Y$ $6 \parallel Z 2 \parallel Y$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 33 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 12 & 0 \\ -12 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	5
$\bar{4}2m$	$\bar{4} \parallel Z 2 \parallel Y$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 33 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & -11 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	5
$422$ $32$ $622$	$4 \parallel Z 2 \parallel Y$ $3 \parallel Z 2 \parallel Y$ $6 \parallel Z 2 \parallel Y$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 33 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 33 \end{matrix}$	$6(-1)$
$4/mmm$ $\bar{6}m2$ $\bar{3}m$ $6/mmm$	$4 \parallel Z 2 \parallel Y$ $3 \parallel Z 2 \parallel Y$ $3 \parallel Z 2 \parallel Y$ $6 \parallel Z 2 \parallel Y$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 33 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	4
$23$ $432$	$2 \parallel X 2 \parallel Y$ $4 \parallel X 2 \parallel Y$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 11 \end{matrix}$	$3(-1)$
$m\bar{3}$ $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	$2 \parallel X 2 \parallel Y$ $4 \parallel X 4 \parallel Y$ $4 \parallel X 4 \parallel Y$	$\begin{matrix} 11 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	2

ординаты предпочтительно выбирать совпадающими с внутренними осями молекулы.

Подчеркнем, что одни дифракционные измерения не могут доказать, что молекула в кристалле вибрирует как жесткая единица. (В отличие от ТДР брэгговское рассеяние не зависит от какой-либо связи между движениями различных атомов в ячейке.) В нафталине, например, действие  $RB$ -моды, включающей либрацию вокруг  $Y$ -оси на брэгговские интенсивности, в точности такое же, что и эффект внутренней молекулярной моды, в которой два фенильных кольца двигаются, как крылья бабочки, около их общей оси  $C-C$  (см. рис. 38). Наоборот, когда  $RB$ -модель применяется в анализе дифракционных результатов, она всегда предполагает некоторую степень внутреннего движения и по этой причине может давать результаты лучше, чем можно было бы априорно предполагать.

Вторая процедура для  $RB$ -уточнения является одностадийным процессом, в котором непосредственно определяются элементы  $T, L, S$ -матриц. Для выполнения этой процедуры необходимо ввести в стандартную программу уточнения подпрограмму, в которую входят два набора уравнений, один относится к обычным  $RB$ -тепловым параметрам, а другой — к их производным [55]. Индивидуальные температурные параметры каждого атома  $\alpha$  в молекуле получаются из уравнения (4.5.16). Позиционные параметры, входящие в  $R(\alpha)$ -матрицу, считаются фиксированными, когда вычисляются производные.

Под действием либрационного движения эллипсоид гауссовой плотности вероятности должен слегка изогнуться и принять бананообразную форму. Таким образом, среднее положение атома, представленного центроидом функции плотности вероятности, сдвинется к центру либрации (рис. 39).

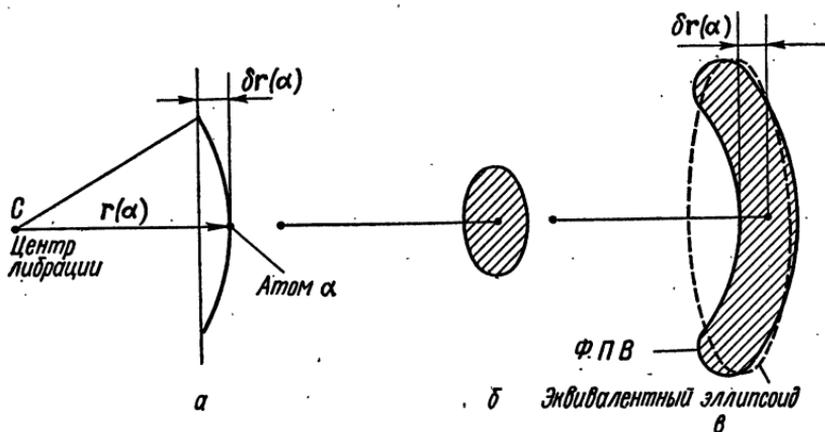


Рис. 39. Функция плотности вероятности (ФПВ) жесткой молекулы: а — либрационного движения; б — трансляционного движения; в — общего движения

Предположим, что атом  $\alpha$  в жесткой молекуле находится на расстоянии  $r(\alpha)$  от центра молекулы (центра либрации), а ось  $Z$  декартовой системы координат направлена вдоль  $\mathbf{r}(\alpha)$  (рис. 40). Тогда, поскольку оси  $X, Y, Z$  параллельны главным осям либрации, кажущийся сдвиг атома (при  $S=0$ ) будет:

$$\delta \mathbf{r}(\alpha) = -\mathbf{r}(\alpha) \frac{L_{11} + L_{22}}{2}, \quad (4.5.17)$$

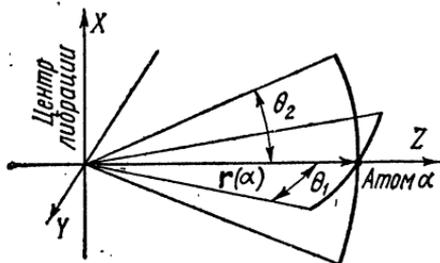


Рис. 40. Система координат, используемая при выводе соотношения (4.5.17)

переходит в следующее:

$$\delta \mathbf{r}(\alpha) = -\frac{1}{2} \left[ (Tr\mathbf{L}) \mathbf{r}(\alpha) - \mathbf{L} \mathbf{r}(\alpha) \right], \quad \text{где } \mathbf{L} = \begin{pmatrix} L_{11} & 0 & 0 \\ 0 & L_{22} & 0 \\ 0 & 0 & L_{33} \end{pmatrix}. \quad (4.5.18)$$

Можно показать [56], что правая часть уравнения (4.5.18) инвариантна относительно вращения, и, следовательно, (4.5.18) верно в любой декартовой системе координат. При комнатной температуре величина  $L_{jj}$  находится в пределах  $0,5 \cdot 10^{-2} \div 5 \times 10^{-2}$  рад<sup>2</sup> и связь, проходящая вдоль направления  $\mathbf{r}(\alpha)$ , укоротится по крайней мере на  $0,01 \text{ \AA}$ , в то время как прецизионные измерения дают значения длин связей с точностью до  $0,003 \text{ \AA}$ .

Покажем теперь, что искажение формы эллипсоида функции плотности вероятности при либрационном движении происходит за счет высших кумулянтов  $c^{jkl}$  в выражении для структурной амплитуды (4.4.44). Рассмотрим по отдельности трансляционное и либрационное движения, а матрицу корреляции будем считать равной нулю  $S=0$ .

Функция плотности вероятности  $p(\mathbf{u})$ , представляющая вероятность смещения атома в направлении  $\mathbf{u}$ , будет равна свертке функции плотности вероятности  $p^{\text{транс}}(\mathbf{u})$ , описывающей только трансляционное движение, с функцией плотности вероятности  $p^{\text{либр}}(\mathbf{u})$ , описывающей только либрационное движение:

$$p(\mathbf{u}) = p^{\text{транс}}(\mathbf{u}) * p^{\text{либр}}(\mathbf{u}). \quad (4.5.19)$$

Отсюда следует, что

$$T(\mathbf{Q}) = T^{\text{транс}}(\mathbf{Q}) T^{\text{либр}}(\mathbf{Q}), \quad (4.5.20)$$

где  $L_{11}$  и  $L_{22}$  — среднеквадратичные амплитуды либрационного движения вокруг осей  $X$  и  $Y$ . Соотношение (4.5.17) следует из геометрического соотношения между дугой и хордой ( $L_{11}$  и  $L_{22} \ll 1$ ). В матричных обозначениях

$$\mathbf{r}(\alpha) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ r \end{pmatrix},$$

где  $r$  — расстояние от атома до точки  $C$ ; уравнение (4.5.17) пе-

где  $T_{\text{транс}}(\mathbf{Q}) = \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{Q}^T\mathbf{T}\mathbf{Q}\right)$  — температурный фактор в отсутствие вибрации, а  $T_{\text{либр}}(\mathbf{Q})$  — температурный фактор в отсутствие трансляционного движения. Если предположить, что либрационное движение не приводит к изменению длины связи, т. е. не учитывает малую величину  $\delta r(\alpha)$ , то в системе осей, показанной на рис. 40,

$$T_0^{\text{либр}}(\mathbf{Q}) = \exp\left[-\frac{1}{2}r^2(L_{11}Q_2^2 + L_{22}Q_1^2)\right]. \quad (4.5.21)$$

Однако в более строгом приближении выражение для  $T_{\text{либр}}(\mathbf{Q})$  имеет вид<sup>1</sup>:

$$T^{\text{либр}}(\mathbf{Q}) = (1 + iL_{11}rQ_3)^{-1/2} (1 + iL_{22}rQ_3)^{-1/2} \times \\ \times \exp\left[-\frac{Q_2^2 r^2 L_{11}}{2(1 + irL_{11}Q_3)}\right] \exp\left[-\frac{Q_1^2 r^2 L_{22}}{2(1 + irL_{22}Q_3)}\right], \quad (4.5.22)$$

где  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$  — компоненты вектора  $\mathbf{Q}$  в декартовой системе координат.

Из уравнения (4.5.22) видно, что температурный фактор содержит мнимые члены. В соответствии с формализмом Даусона эти члены связаны с антисимметричной частью функции плотности вероятности (см. § 4). Разлагая экспоненты из уравнения (4.5.22) и используя выражение (4.5.21), получим

$$T^{\text{либр}}(\mathbf{Q}) = T_0^{\text{либр}}(\mathbf{Q}) \left[1 - \frac{1}{2}iL_{11}rQ_3 - \frac{1}{2}iL_{22}rQ_3 + \right. \\ \left. + \frac{1}{2}ir^3L_{11}Q_2^2Q_3 + \frac{1}{2}ir^3L_{22}Q_1^2Q_3\right]. \quad (4.5.23)$$

В терминах модели теплового движения, описанной Джонсоном [40], антисимметричная часть функции плотности вероятности изменяет гауссову форму температурного фактора добавлением первого кумулянта, представленного членом

$$-\frac{1}{2}irQ_3(L_{11} + L_{22}) \quad (4.5.24)$$

в формуле (4.5.23), и третьего кумулянта

$$\frac{1}{2}ir^3Q_3(L_{11}Q_2^2 + L_{22}Q_1^2). \quad (4.5.25)$$

Выражение (4.5.24) эквивалентно выражению  $-\frac{1}{2}i(L_{11} + L_{22})\mathbf{Q}r(\alpha)$ , которое в соответствии с (4.5.17) есть  $i\mathbf{Q}\delta r(\alpha)$ . Но в первом приближении

$$1 + i\mathbf{Q}\delta r(\alpha) \approx \exp[i\mathbf{Q}\delta r(\alpha)], \quad (4.5.26)$$

<sup>1</sup> Здесь для сокращения записи приводятся лишь конечные формулы. Подробный вывод уравнений (4.5.21) и (4.5.22) изложен в книге [28, с. 201—202].

следовательно, именно первый кумулянт вносит коррекцию на длину связи  $\delta r(\alpha)$  в фазовом члене  $\exp(iQr(\alpha))$  структурной амплитуды.

Таким образом, обычная процедура использования центрально-симметричных функций плотности вероятности для каждого атома молекулы с коррекцией положений атомов, проводимой после уточнения, игнорирует третий кумулянт в температурном факторе. В работах [57, 58] показано, что для точных дифракционных работ необходимо включение этих высших кумулянтов в процесс уточнения. Подчеркнем, что высшие кумулянты определяются элементами либрационной L-матрицы (см. (4.5.24) и (4.5.25)), и поэтому число уточняемых параметров не изменится при включении высших кумулянтов.

В этой связи интересна работа Шерингера [59]. Он исследовал влияние ангармонизма, возникающего благодаря большим либрациям молекул на распределение электронной плотности. Результат исследований представлялся в виде разностных карт электронной плотности  $\rho(A-\Gamma) = \rho(\text{ангармон}) - \rho(\text{гармон})$ . Оказалось, что при 293 К около атома N в структуре  $\beta\text{-NaN}_3$  образуются максимум разностной плотности и симметричный ему минимум высотой  $\sim 0,5 e \text{ \AA}^{-3}$ . Шерингер обнаружил, что кроме температуры на величину плотности  $\rho(A-\Gamma)$  существенно влияют еще два фактора: расстояние от атома до центра либрации и величина отношения либрационного движения к трансляционному. В другой работе [60] Шерингер показал, что если причиной ангармонизма является только большое либрационное движение молекул, то кумулянты ряда Чебышева—Кремера (см. § 4) могут быть посчитаны по значениям T, L, S-матриц и положению центра либрации  $g$ . Свертка функции плотности вероятности ядра атома с распределением электронной плотности покоящегося атома (статической плотностью) дает так называемую динамическую плотность  $\rho^{\text{дин}}(\mathbf{u})$ . Статическая плотность  $\rho^{\text{ст}}(\mathbf{u})$  получается фурье-преобразованием атомного форм-фактора, описанного в Интернациональных таблицах по кристаллографии [8, т. IV] (см. также § 2 первой темы)

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{r=1}^4 a_r \exp\left(-b_r \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + a_5.$$

Численные значения  $a_r$ ,  $b_r$ ,  $a_5$  для каждого атома также даны в [8, т. IV]. Произведя свертку  $\rho^{\text{ст}}(\mathbf{u})$  с функцией Гаусса  $\rho(\mathbf{u}, \text{норм})$ , Шерингер получил динамическую плотность в гармоническом приближении

$$\rho_{\text{гарм}}^{\text{дин}}(\mathbf{u}) = \sum_{r=1}^5 a_r \rho_r(\mathbf{u}, b_r, \text{норм}). \quad (4.5.27)$$

В ангармоническом случае динамическая плотность получается разложением Чебышева—Кремера около каждой из пяти функ-

ций  $\rho_r(\mathbf{u}, b_r, \text{общ})$  и суммированием по  $r$ :

$$\rho_{\text{ангарм}}^{\text{дин}}(\mathbf{u}) = \sum_{r=1}^5 a_r \rho_r(\mathbf{u}, b_r, \text{общ}). \quad (4.5.28)$$

Таким образом, для получения плотности  $\rho(\mathbf{u}, A-\Gamma)$  надо составить разность

$$\rho(\mathbf{u}, A-\Gamma) = \sum_{r=1}^5 a_r [\rho_r(\mathbf{u}, \text{общ}) - \rho_r^f(\mathbf{u}, \text{норм})]. \quad (4.5.29)$$

Анализируя карты разностной плотности  $\rho(A-\Gamma)$ , Шерингер показал, что для атома N в структуре  $\beta\text{-NaN}_3$  величина разностной плотности почти полностью определяется третьим кумулянтном. Процедура Шерингера проста и не требует сложных вычислений. Ангармонические поправки получаются непосредственно из величин T, L-матриц, координат атома и констант из Интернациональных таблиц [8, т. IV].

## § 6. Тепловое диффузное рассеяние

**Общие особенности ТДР.** Тепловое движение приводит не только к изменению интенсивности брэгговских отражений, но и к появлению ТДР, которое распределено непрерывно в обратном пространстве (см. § 2). На фотопластинке ТДР проявляется как система слабоинтенсивных размытых максимумов вокруг брэгговских отражений и непрерывно распределенного фона. Ранее мы нашли, что однофононное рассеяние рентгеновских лучей на моде с волновым вектором  $\mathbf{q}$  происходит в дискретной точке обратного пространства, задаваемой соотношением  $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H} + \mathbf{q}$ , где  $\mathbf{Q}$  — вектор рассеяния, а  $\mathbf{H}$  — вектор обратной решетки. Для однофононного рассеяния легко построить сферу Эвальда (см. рис. 26). Двухфононное и многофононное рассеяние значительно меньше, чем однофононное, и поэтому его либо не рассматривают, либо включают как малую поправку к однофононному.

Введем структурную амплитуду однофононного рассеяния

$$G(\mathbf{jq}) = \frac{1}{Q} \sum_{\kappa} m_{\kappa}^{-1/2} f_{\kappa}(\mathbf{Q}) \exp[-W_{\kappa}(\mathbf{Q})] e(\kappa, \mathbf{jq}) \exp[i2\pi\mathbf{H}\mathbf{r}(\kappa)]. \quad (4.6.1)$$

Сравнивая это выражение с (4.2.23), получим

$$I_1(\mathbf{jq}) \sim \frac{E_j(\mathbf{q})}{\omega_j^2(\mathbf{q})} Q^2 |G(\mathbf{jq})|^2. \quad (4.6.2)$$

Можно выделить три фактора, влияющие на интенсивность ТДР: Q-фактор, частотный и структурный факторы.

**Q-зависимость.** Для наглядности положим, что  $W_{\kappa}(\mathbf{Q})$  в (4.6.1) одинаково для всех атомов, тогда интенсивность ТДР за-

$$Q^2 \exp(-2W) = Q^2 \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle), \quad (4.6.3)$$

т. е. имеет немонотонный характер и проходит через максимум при  $Q = \langle u^2 \rangle^{-1/2}$ . Для Al, например,  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = 0,11 \text{ \AA}$  при комнатной температуре, и, следовательно, максимум достигается при  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,77 \text{ \AA}^{-1}$  ( $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ ).

При фиксированном значении  $Q$  интенсивность, как функция температуры, тоже проходит через максимум. Температура, при которой это происходит, называется температурной инверсией. Немонотонная зависимость интенсивности ТДР от температуры появляется за счет следующей величины, входящей в формулу (4.6.2):

$$E_j(\mathbf{q}) \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle). \quad (4.6.4)$$

Для высоких температур ( $T > \theta_D$ ) это произведение с учетом (4.3.36) можно переписать:

$$k_B T \exp\left(-Q^2 \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \theta_D^2}\right). \quad (4.6.5)$$

Возьмем производную по  $T$  и приравняем ее к нулю, тогда получим  $T_{\text{инв}} = \frac{mk_B \theta_D^2}{3\hbar^2 Q^2}$ . Для Al  $\theta_D \approx 400 \text{ K}$  и, следовательно, при  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $T_{\text{инв}} = 290 \text{ K}$ .

**$\omega$ -зависимость.** Для акустических мод колебаний частота при малых значениях  $q$  пропорциональна волновому числу  $q$ , т. е.  $\omega = v_s q$ , где  $v_s$  — скорость звука в кристалле. Таким образом, когда  $q$  приближается к точке обратной решетки, т. е.  $q \rightarrow 0$  (см. рис. 26), частота акустической моды, на которой происходит ТДР, тоже стремится к нулю, и, следовательно, интенсивность, изменяющаяся по закону  $\omega^{-2}$  (см. выражение (4.6.2)), должна бы иметь бесконечное значение в точках брэгговских отражений ( $q=0$ ). Полная интенсивность от малого объема  $Q$ -пространства вокруг брэгговских положений, однако, остается конечной. Покажем это.

Проведем малую сферу радиуса  $q_0$  с центром в точке брэгговского отражения и предположим, что  $v_s$  одинакова для всех трех акустических мод внутри сферы. Полная интенсивность ТДР пропорциональна величине интеграла

$$\int_{\text{по сфере}} \omega^{-2}(\mathbf{q}) d^3q = \frac{1}{v_s^2} \int_0^{q_0} 4\pi q^2 \frac{1}{q^2} dq = 4\pi q_0 \frac{1}{v_s^2}. \quad (4.6.6)$$

Итак, полная ТДР-интенсивность около позиции брэгговского отражения остается конечной, потому что объем обратного пространства, участвующий в формировании интенсивности, всегда

конечен. Таким образом, интенсивность теплового диффузного рассеяния резко возрастает в районе точки брэгговского отражения, но остается конечной.

**Q-зависимость.** Структурная амплитуда однофононного рассеяния  $G(jq)$  различна в каждой точке обратного пространства и ее расчет требует полного знания динамики решетки рассеивающей системы. Однако, используя тот факт, что  $G(jq)$  пропорциональна скалярному произведению  $Qe(\kappa; jq)$  и равна нулю, когда вектор поляризации перпендикулярен рассеивающему вектору, можно выделить точки Q-пространства, где вклад в ТДР вносят либо только продольные, либо только поперечные моды. Из этой особенности, в специальных случаях, можно извлечь информацию об упругих постоянных кристалла.

**Введение в экспериментальные интенсивности поправки на ТДР.** Наличие ТДР искажает форму брэгговского пика и приводит к ошибкам при экспериментальном определении его интенсивности. Искажения носят двоякий характер: во-первых, ТДР

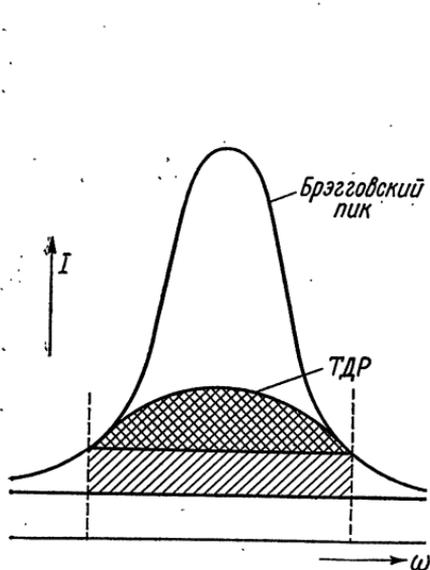


Рис. 41. Профиль брэгговского отражения. Заштрихованная область — полный однофононный ТДР-вклад в интенсивность пика. Одинарно заштрихованный участок — ТДР-фон. Дважды заштрихованный участок — вклад ТДР, превышающий уровень фона

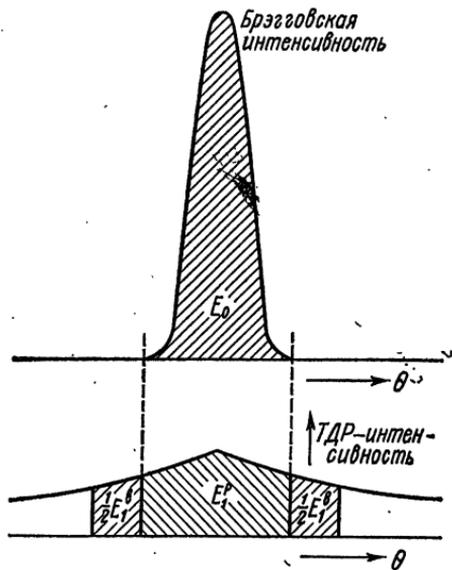


Рис. 42. Экспериментальное измерение интегральной интенсивности  $E_{изм}$  при сканировании брэгговского пика

приводит к появлению более или менее равномерного фона в окрестности рефлекса и легко учитывается простым вычитанием этого фона, измеренного рядом с пиком, во-вторых, появляется так называемый ТДР-пик, который образуется благодаря зави-

симости  $\omega^{-2}$  и накладывається на брэгговский пик сложным образом (рис. 41). Так как для малых  $q$  частота акустических мод  $\omega(q)$  пропорциональна  $q$ , то ТДР возрастает для этих мод приблизительно как  $1/q^2$  около брэгговского пика. ТДР от оптических мод остается примерно постоянным вдоль всего пика и может быть отнесено к ТДР-фону.

Рассмотрим вывод поправки к интенсивности брэгговского пика при следующих допущениях: упругие свойства кристалла изотропны, учитывается только однофононное рассеяние на акустических модах. Пусть  $E_{\text{изм}}$  представляет интегральную интенсивность, измеренную в эксперименте, тогда

$$E_{\text{изм}} = E_0(1 + \alpha), \quad (4.6.7)$$

где  $E_0$  — вклад в интегральную интенсивность от брэгговского рассеяния, а  $E_0\alpha$  — от ТДР. Величина  $\alpha$  называется поправочным или корректирующим фактором, она может достигать 25% для некоторых рефлексов в типичном дифракционном эксперименте. Для подсчета  $\alpha$  не требуется детальных знаний о динамике решетки, а достаточно значений упругих постоянных кристалла.

Предположим, брэгговский пик измеряется следующим образом: сначала определяется интенсивность фона с обеих сторон пика, а затем она вычитается из интенсивности, записанной при сканировании пика (рис. 42). Тогда корректирующий фактор можно записать:

$$\alpha = \frac{E_1^p - E_1^b}{E_0}, \quad (4.6.8)$$

где  $E_1^p$  — ТДР-интенсивность, связанная с пиком;  $E_1^b$  — ТДР-интенсивность фона.

Интегральная интенсивность брэгговского пика дается выражением [1, с. 52]:

$$E_0 = \frac{N\lambda^3 |F(H)|^2}{V\omega \sin 2\theta}, \quad (4.6.9)$$

где  $N$  — число элементарных ячеек с объемом  $V$ ;  $\omega$  — угловая скорость кристалла при сканировании через рефлекс  $H$ .

Соответствующее выражение для однофононной интенсивности имеет вид [61]:

$$E_1 = \frac{\lambda^3 Q^2 |F(H)|^2}{V^2 \omega \sin 2\theta} \sum_q \sum_{j=1}^3 \frac{E_j(q)}{\rho \omega_j^2(q)} \cos^2 \alpha_j(q), \quad (4.6.10)^1$$

здесь  $\alpha_j$  — угол между  $q$  и направлением поляризации  $e(jq)$ ;

<sup>1</sup> В формулах (4.6.9) и (4.6.10) не приведены множители, связанные с интенсивностью первичного пучка, фактором поляризации и интенсивностью рассеяния свободным электроном, как не оказывающие влияния на фактор  $\alpha$  ввиду того, что они входят как в числитель, так и в знаменатель выражения (4.6.8).

суммирование по  $\mathbf{q}$  включает те волновые векторы, которые лежат внутри объема обратного пространства, связанного с изменением пика  $E_1^p$  или фона  $E_1^b$ ;  $\rho$  — плотность кристалла. Так как  $N$  волновых векторов  $\mathbf{q}$  равномерно распределены в зоне Бриллюэна с объемом  $8\pi^3/V$ , то их плотность равна  $(NV)/8\pi^3$  и можно заменить  $\sum_{\mathbf{q}}$  интегралом  $\frac{NV}{8\pi^3} \int d^3q$  и записать:

$$E_1 = \frac{N\lambda^3 |F(\mathbf{H})|^2}{V\omega \sin 2\theta} \frac{Q^2}{8\pi} \int S(\mathbf{q}) d^3q, \quad (4.6.11)$$

где

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^3 \frac{E_j(\mathbf{q})}{\rho\omega_j^2(\mathbf{q})} \cos^2 \alpha_j(\mathbf{q}). \quad (4.6.12)$$

Выражение для  $\alpha$  принимает вид

$$\alpha = \frac{Q^2}{8\pi^3} \left( \int_{\text{пик}} S(\mathbf{q}) d^3q - \int_{\text{фон}} S(\mathbf{q}) d^3q \right). \quad (4.6.13)$$

Точное вычисление этих интегралов — весьма сложная задача, решаемая на ЭВМ. Однако можно оценить интегралы аналитически введением довольно грубой аппроксимации. Предположим, во-первых, что упругие волны распространяются с одной и той же скоростью  $v_s$  во всех направлениях, так что  $\omega_j(\mathbf{q}) = v_s q$ , тогда  $S(\mathbf{q})$  равно:  $\frac{k_B T}{\rho v_s^2 q^2}$ . Здесь энергия моды  $E_j(\mathbf{q})$  заменена ее высокотемпературным значением  $k_B T$ , а  $\cos^2 \alpha_j(\mathbf{q})$  — значением  $1/3$ . Теперь корректирующий фактор запишется следующим образом:

$$\alpha = \frac{Q^2 k_B T}{8\pi^3 \rho v_s^2} \left( \int_{\text{пик}} \frac{d^3q}{q^2} - \int_{\text{фон}} \frac{d^3q}{q^2} \right). \quad (4.6.14)$$

Далее предположим, что первый интеграл берется по сферическому объему с центром в точке  $\mathbf{q}=0$  и радиусом  $q_m$ . Этот интеграл представляет интегральную интенсивность ТДР при изменении пика и равен

$$\int_0^{q_m} \frac{4\pi q^2}{q^2} dq = 4\pi q_m. \quad (4.6.15)$$

Если второй интеграл в (4.6.14), представляющий интегральную ТДР-интенсивность при измерении фона, окружить тем же объемом, равным  $(4/3)\pi q_m^3$ , и считать, что среднее значение  $q$  в этом объеме равно  $q_m$ , то можно приближенно записать

$$\int_{\text{фон}} \frac{d^3q}{q^2} = \frac{1}{q_m^2} \frac{4}{3} \pi q_m^3 = \frac{4}{3} \pi q_m. \quad (4.6.16)$$

Окончательно выражение для корректирующего фактора имеет вид

$$\alpha = \frac{q_m}{3\lambda^2 \rho v_s^2} Q^2 k_B T. \quad (4.6.17)$$

Оно оказывается верным при «сферическом сканировании» обратного пространства. Практически такое сканирование не может быть достигнуто на дифрактометрах, но выражения, подобные (4.6.17), выведены для используемых на практике типов сканирования  $\omega$  [62],  $\omega/(2\theta)$  [63] и т. д.

Хорошей иллюстрацией оценки  $\alpha$  может служить следующий пример. Рассмотрим рефлекс 888 для NaCl. Радиус сканирования  $q_m$  положим равным одной десятой расстояния между соседними узлами обратной решетки. Упругие константы для NaCl:  $c_{11} = 5,75 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>;  $c_{44} = 1,33 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> необходимы для подсчета  $v_s^2$ :

$$\frac{1}{v_s^2} = \frac{\rho}{3} \left( \frac{1}{c_{11}} + \frac{2}{c_{44}} \right). \quad (4.6.18)$$

Это выражение справедливо для кубического кристалла. Отсюда

$$\rho v_s^2 = 1,79 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2; \quad q_m = 0,1 \frac{2\pi}{a_0} = 0,1 \frac{2\pi}{5,63 \text{ \AA}};$$

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{888} = \frac{16 \sqrt{3}\pi}{a_0}; \quad k_B T = 4,03 \cdot 10^{-14} \text{ эрг при } T = 293 \text{ K}.$$

Тогда  $\alpha = 20\%$ . Для «мягких» молекулярных кристаллов скорость звука меньше, чем у NaCl, и корректирующий фактор может быть больше. При малом значении  $\alpha$  множитель  $(1+\alpha)$  в выражении (4.6.7) можно заменить на  $\exp \alpha$ . Однако из (4.6.13) следует, что  $\alpha$  зависит от  $Q^2$ , т. е. от  $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ , поэтому  $\exp \alpha = \exp \left[ \text{const} \left( \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right]$ . Следовательно, правомочно записать:

$$E_{\text{изм}} = E_0 \exp \left[ \text{const} \left( \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right]. \quad (4.6.19)$$

Таким образом, пренебрежение поправкой на ТДР эквивалентно искусственному изменению общего  $B$ -фактора.

# Тема 5

## Учет анизотропии распределения электронной плотности атомов в кристаллах.

### Мультипольное разложение

#### Краткое содержание темы

При использовании модели сферически-симметричных атомов в структурном анализе приписываемые фазы (знаки) экспериментальным модулям  $|F(\mathbf{H})|$  в большинстве случаев содержат ошибки, так как данная модель является лишь приближением реального электронного распределения в кристалле. Поэтому учет анизотропии электронной плотности атомов является необходимым условием при прецизионных исследованиях. В данной теме рассматриваются два подхода, учитывающие анизотропию плотности индивидуальных атомов. В первом из них используется концепция обобщенных факторов рассеяния  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R}) = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} \times \exp(i2\pi \mathbf{S}r) dr$ , где атомные орбитали  $\chi_{\mu}$  и  $\chi_{\nu}$  в общем случае «центрированы» на разных атомах ( $\mathbf{R}$  — вектор, соединяющий центры двух атомов), следовательно, при их перекрывании  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R})$  также описывает и рассеяние рентгеновских лучей на электронах связи. Тогда структурная амплитуда, выраженная через  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R})$ , описывает рассеяние рентгеновских лучей с учетом анизотропии электронной плотности атомов. В данной теме также рассматриваются проблемы аналитического вычисления обобщенных факторов рассеяния. Во втором подходе анизотропия электронной плотности атомов моделируется с помощью линейной комбинации аналитических функций вида  $R_{pl}(r_p) P_l^m(\cos \theta_p)$ , где  $R_{pl}(r_p)$  описывает радиальное поведение  $l$ -го члена разложения для  $p$ -го псевдоатома, а сумма (по  $m$ ) присоединенных полиномов Лежандра  $P_l^m(\cos \theta_p)$ , умноженных на  $\begin{cases} \cos m\varphi_p \\ \sin m\varphi_p \end{cases}$ , описывает его угловую зависимость. Коэффициенты разложения  $C_{plm}$  являются уточняемыми параметрами. Рассмотренные подходы приводят к значительному улучшению результатов по сравнению с использованием традиционного приближения сферически-симметричных атомов в кристалле.

## § 1. Общее рассмотрение

В практике рентгеноструктурного анализа в большинстве случаев при расчете кристаллических структур используют сферически-симметричное приближение для описания электронной плотности атомов, образующих кристалл. Это приближение подробно изложено в § 2 первой темы. Оно удобно тем, что для него существуют табличные значения рентгеновских атомных кривых  $f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$  для всех атомов периодической таблицы элементов Менделеева. Введение их в память ЭВМ для решения кристаллических структур не представляет сложности и давно может рассматриваться как рутинная процедура.

Однако в кристаллах, атомы которых связаны ковалентными связями, происходит перекрытие электронных оболочек и появляются области электронной плотности, локализованные между атомами, т. е. нарушается сферическая симметрия распределения электронов внешних оболочек атомов. Поскольку фазы рентгеновских структурных амплитуд, приписываемых экспериментально определяемым модулям на основании модельных представлений, существенно зависят от принятой модели, то применение модели сферически-симметричного приближения для точного исследования распределения электронной плотности валентных электронов и для прецизионного уточнения структуры кристаллов может приводить к низкой точности и даже к недостоверности получаемых результатов. Далее будет видно, что учет анизотропии атомной плотности весьма существенно усложняет и удлиняет вычислительную процедуру, поэтому исследователи вводят эту поправку, как правило, при изучении прецизионного распределения электронной плотности.

Каким образом можно учесть анизотропию электронной плотности атомов в кристаллах? Этот вопрос ставился сравнительно давно. Так, первые работы в этом направлении были осуществлены Мак-Вини [64—67]. В 1967 г. Даусон [68] опубликовал первый практический результат по распределению электронной плотности в алмазе с учетом модели несферически-симметричного атома. А с 1968 г. [69] появляются общие теоретические представления, описывающие различные модели, позволяющие учитывать анизотропию атомного распределения.

В настоящее время практическое распространение получили три разные модели, развитые Хиршфельдом [70], Стюартом [71, 72], Хансеном и Коппенсом [73]. Каждый из этих подходов, естественно, имеет свои особенности, но их общая черта заключается в том, что электронная плотность в атоме  $\rho_p(\mathbf{r})$  моделируется математическим выражением вида

$$\rho_p(\mathbf{r}) = \rho_{p, \text{сфер}}(r) + \sum_l c_{pl} \rho_{pl}(\mathbf{r}), \quad (5.1.1)$$

где  $\rho_{p, \text{сфер}}(r)$  — электронная плотность сферически-симметрично-

го атома; второй член представляет собой деформационную электронную плотность и описывает анизотропию распределения  $\rho_p(\mathbf{r})$ , т. е. в данном случае отклонение реальной электронной плотности в атоме от сферически-симметричной. Как видно из (5.1.1), деформационный член представляется линейной комбинацией базисных функций  $\rho_{pl}(\mathbf{r})$ . Коэффициенты  $c_{pl}$  обычно неизвестны и определяются в процессе уточнения параметров с помощью МНК.

Естественно возникает вопрос, какой аналитический вид должны иметь деформационные базисные функции  $\rho_{pl}(\mathbf{r})$ , для того чтобы с помощью (5.1.1) можно было описать реальное распределение атомной плотности, используя при этом наименьшее возможное число уточняемых параметров, характеризующих деформацию. Вообще говоря, таких функций может быть несколько типов, и поэтому существует ряд упомянутых выше моделей.

В модели Хиршфельда такими функциями являются:

$$N_n r^n \exp(-\alpha r_p) \cos^n \theta_\kappa, \quad (5.1.2)$$

где  $r_p$  — расстояние от центра  $p$ -го атома до точки, задаваемой радиусом-вектором  $\mathbf{r}$ ;  $\theta_\kappa$  — угол между радиус-вектором  $\mathbf{r}_p$  и определенным образом направленной в пространстве полярной осью  $L_\kappa$ ;  $n$  — есть целые числа, принимающие значение от 0 до 4;  $N_n$  — коэффициент нормировки;  $\alpha$  — параметр, характеризующий радиальную «ширину» конкретной деформационной функции.

В модели Стюарта деформационные функции записываются в виде

$$(4\pi)^{-1} R_{pl}(r_p) P_l^m(\cos \theta_p) \begin{cases} \cos m\varphi_p \\ \sin m\varphi_p \end{cases}, \quad (5.1.3)$$

где  $R_{pl}(r_p)$  — радиальная функция атома  $p$ , описывающая  $l$ -й член разложения (5.1.1);  $P_l^m(\cos \theta_p)$  — присоединенный полином Лежандра, а  $r_p$  имеет тот же смысл что и в (5.1.2).

Хансен и Коппенс используют похожие функции:

$$R_l(\kappa'' r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm}(r/r), \quad (5.1.4)$$

где  $R_l$  — радиальные функции;  $y_{lm}(r/r)$  — действительные сферические гармоники;  $\kappa''$  и  $P_{lm}$  — уточняемые параметры, характеризующие деформацию электронной плотности. Во всех трех случаях авторы используют деформационные функции, центрированные в соответствующих ядерных положениях и представленные в виде произведения радиальных и угловых частей. Функции этого типа апробированы и хорошо себя зарекомендовали в квантовохимических расчетах при исследовании электронного строения молекул. Разложение (5.1.1) (или его фурье-преобразование, имеющее аналогичный вид) часто называют мультипольным, потому что отдельные члены этого разложения отождест-

входят с монопольными, дипольными, квадрупольными, октапольными и т. д. членами [70, 72]. По этой причине вышеуказанный способ учета анизотропии электронной плотности атомов называют еще мультипольным разложением.

## § 2. Обобщенные рентгеновские факторы рассеяния $\chi_{\mu\nu}(S, R)$

Рассмотрим подробно одну из трех упомянутых моделей. Этого будет достаточно для того, чтобы выяснить суть вопроса об учете анизотропии электронной плотности в атоме. Для иллюстрации выберем подход Стюарта, изложив при этом понятие обобщенных рентгеновских факторов, которое используется для описания анизотропии распределения электронной плотности в атоме и в этом смысле может трактоваться как мультипольное разложение. В дальнейшем для сокращения выкладок удобно рассматривать лишь кристаллы, состоящие из атомов первого и второго периодов, для которых атомные орбитали имеют довольно простую аналитическую форму записи.

В большинстве случаев атомные орбитали, являющиеся решением уравнения Хартри—Фока, представляются в виде численных таблиц. Однако численные значения функции часто неудобно использовать во многих практических квантовохимических расчетах, и поэтому в настоящее время широкое распространение получили аналитические аппроксимации атомных орбиталей в виде линейной комбинации функций слэтеровского или гауссовского типа. Так как при изложении этой темы во многих случаях потребуются аналитические представления, то аналитические аппроксимации атомных орбиталей здесь являются наиболее удобными. Так, например, для атомных орбиталей  $\chi_{1s}$ ,  $\chi_{2s}$  и  $\chi_{2p}$ , выраженных в виде линейной комбинации гауссовых функций, имеют место следующие общие формы записи:

$$\chi_{1s,2s}(r) = N_{1s,2s} \sum_q d_q \alpha_q^{3/4} \exp(-\alpha_q r^2), \quad (5.2.1)$$

$$\chi_{2p}(r) = N_{2p} \sum_q d_q \alpha_q^{5/4} (r\delta) \exp(-\alpha_q r^2),$$

где  $N$  — коэффициент нормировки;  $\delta$  — единичный вектор вдоль оси, по которой направлена рассматриваемая  $p$ -орбиталь. Значения  $d_q$  и  $\alpha_q$  табулированы в работах [74, 77], а в [71] указано, что достаточная точность (для наших целей) аппроксимации  $\chi(r)$  выражением (5.2.1) достигается уже при  $q_{\max} = 4$ .

Представляя молекулярную орбиталь  $\psi_i(r)$  линейной комбинацией атомных орбиталей  $\chi_\mu(r)$  (метод ЛКАО)

$$\psi_i(r) = \sum_\mu c_{i\mu} \chi_\mu(r), \quad (5.2.2)$$

электронную плотность молекулы запишем в виде суммы орбитальных произведений  $\chi_\mu^*(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r})$  с коэффициентами разложения  $P_{\mu\nu}$ :

$$\rho = 2 \sum_i |\psi_i|^2 = 2 \sum_i \sum_\mu \sum_\nu c_{i\mu} c_{i\nu} \chi_\mu^* \chi_\nu = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} \chi_\mu^* \chi_\nu, \quad (5.2.3)^1$$

где

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{i\mu} c_{i\nu}.$$

Тогда в выражении для структурной амплитуды  $F(\mathbf{S})$  рассеяния электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$ , описываемой формулой вида (2.4.3), появляются интегралы

$$\int \chi_\mu^* \chi_\nu \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3.$$

Величина

$$X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R}) = \int \chi_\mu^* \chi_\nu \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.2.4)$$

являющаяся фурье-преобразованием произведения атомных орбиталей  $\chi_\mu^*$  и  $\chi_\nu$ , была впервые введена Стюартом [71] и получила название обобщенного рентгеновского фактора рассеяния. Вектор  $\mathbf{R}$  в (5.2.4) характеризует расстояние между атомами, поскольку атомные орбитали  $\chi_\mu^*$  и  $\chi_\nu$  могут принадлежать как одному центру (одному атому), тогда  $\mathbf{R}=\mathbf{0}$ , так и разным центрам, и тогда вектор  $\mathbf{R}$ , соединяющий центры атомов, будет отличен от нуля. Интеграл в (5.2.4) берется по всему пространству. Из определения  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R})$  видно, что формально эта величина описывает рассеяние рентгеновских лучей на электронной «плотности»  $\chi_\mu^* \chi_\nu$ , поэтому она и получила название обобщенного рентгеновского фактора рассеяния. С помощью этой величины можно описать рассеяние рентгеновских лучей и от совокупности сферически-симметричных атомов, и от несферических атомов. В последнем случае таким способом учитывается анизотропия распределения электронной плотности в химически связанных атомах.

Так как для изолированного, сферически-симметричного атома можно записать выражение:

$$\rho_{\text{атом}}(r) = 2 \sum_{\mu} \chi_\mu^*(r) \chi_\mu(r) \quad (5.2.5)$$

(занятые)

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем часто опускается зависимость от радиуса-вектора  $\mathbf{r}$  для сокращения записи. Кроме того, в (5.2.3) предполагается, что коэффициент заселенности  $i$ -го уровня равен двум.

<sup>2</sup> Для обозначения элемента объема интегрирования, как и в цитируемых работах, часто будут использоваться эквивалентные символы  $dV$ ,  $d\mathbf{r}$  и  $d^3r$ . Кроме того, показатель экспоненты в нашем случае равен  $i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}$ , а не  $i\mathbf{S}\mathbf{r}$ , как в оригинальной работе [71], так как в соответствии с первой темой  $|\mathbf{S}| = (2\sin\theta)/\lambda$ , а не  $(4\pi\sin\theta)/\lambda$ , как в [71].

(здесь суммирование охватывает все занятые атомные орбитали, а коэффициент 2, как в (1.2.1) и (5.2.3), указывает, что каждая орбиталь заселена двумя электронами с противоположно направленными спинами), поэтому атомную амплитуду  $f(S)$  можно выразить посредством уравнения:

$$f(S) = \int \rho_{\text{атом}}(r) \exp(i2\pi Sr) dr =$$

$$= 2 \sum_{\mu} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\mu} \exp(i2\pi Sr) dr = 2 \sum_{\mu} X_{\mu\mu}(S). \quad (5.2.6)$$

( $R = 0$ )

Для структурной амплитуды рассеяния одной элементарной ячейкой  $F(S)$  в случае совокупности  $N$  сферически-симметричных атомов, находящихся в тепловом движении, имеем

$$F(S) \cong \sum_{j=1}^N \left( \sum_{\mu} 2X_{\mu\mu}^j(S) \right) T_j \exp(i2\pi Sr_j). \quad (5.2.7)$$

(занятые)

В этом выражении  $X_{\mu\mu}^j$  — обобщенный фактор рассеяния  $\mu$ -й орбитали  $j$ -го атома;  $T_j$  — температурный фактор  $j$ -го атома. Как видно из (5.2.7), структурная амплитуда  $F(S)$  в рассматриваемом случае не содержит орбитальных произведений  $\chi_{\mu}^* \chi_{\nu}$  с  $\mu \neq \nu$ ; это и понятно, так как эта формула описывает рассеяние от совокупности неперекрывающихся сферически-симметричных атомов. В случае перекрытия атомных орбиталей соседних центров  $p$  и  $p'$  в межатомном пространстве образуются заряды на связи, которые описываются произведениями  $\chi_{\mu}^*(r - r_p) \chi_{\nu}(r - r_{p'})$ , причем орбитали  $\chi_{\mu}$  и  $\chi_{\nu}$  принадлежат разным (соседним) атомам. С помощью формализма обобщенных факторов рассеяния представляется возможным описать рассеяние от несферических (анизотропных) атомов. Обозначим через  $\langle X_{\mu\nu}(S, R) \rangle$  — обобщенный рассеивающий фактор, включающий в себя тепловые колебания атомов, тогда для структурной амплитуды валентных электронов  $F_{\text{вал}}(S)$  можно записать:

$$F_{\text{вал}}(S) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\text{сим}} \langle X_{\mu\nu}(S, R) \rangle \exp(i2\pi SR_{\mu\nu}), \quad (5.2.8)$$

где вектор  $R_{\mu\nu}$  характеризует центр тяжести «плотности»  $\chi_{\mu}^* \chi_{\nu}$ , а сумма  $\sum_{\text{сим}}$  учитывает симметрические соотношения, возникающие между  $\langle X_{\mu\nu}(S, R) \rangle \exp(i2\pi SR_{\mu\nu})$  при воздействии на них операторов данной федоровской группы. Использование формализма обобщенных факторов рассеяния позволяет перейти к традиционной форме записи мультипольного разложения (5.1.1). Действительно, представим общую электронную плотность  $\rho(r)$  как совокупность плотностей сферически-симметричных внутренних

электронов (электронов остова, или кора<sup>1</sup>)  $\sum_{j=1}^N \rho_{\text{кора}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$   
и плотности валентных электронов  $\rho_{\text{вал}}(\mathbf{r})$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \rho_{\text{кора}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \rho_{\text{вал}}(\mathbf{r}). \quad (5.2.9)$$

Выполнив фурье-преобразование, приходим к выражению типа (5.2.7) и (5.2.8), а именно

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N \left[ \sum_{\mu(\text{кора})} 2X_{\mu\mu}^i(\mathbf{S}) \right] T_j \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}_j) + \\ + \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\text{сим}} \langle X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R}) \rangle \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{R}_{\mu\nu}), \quad (5.2.10)$$

что по конструкции совпадает с фурье-преобразованием мультипольного разложения (5.1.1) ( $P_{\mu\nu}$ -параметры, уточняемые в МНК)<sup>2</sup>.

Перейдем к вопросу о вычислении величины  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R})$ , введенной уравнением (5.2.4). Поскольку атомные орбитали представляются в виде произведения радиальной  $R_{nl}(r)$  и угловой  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  частей, то

$$\chi_{\mu}^* \chi_{\nu} = R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5.2.11)$$

где  $n', l', m'$  и  $n, l, m$  — числа, определяющие орбитали  $\mu$  и  $\nu$  соответственно;  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  — означают сферические гармоники. Для взятия интеграла (5.2.4) в одноцентровом случае проведем разложение  $\exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r})$  в ряд по сферическим гармоникам<sup>3</sup>. Такие разложения часто используются в различных разделах теории дифракции и физики твердого тела. Воспользуемся одним из них, которое имеет вид [31, с. 114]:

$$\exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{g=-k}^k i^k j_k(2\pi\mathbf{S}r) Y_{kg}(\theta, \varphi) Y_{kg}^*(\theta_s, \varphi_s), \quad (5.2.12)$$

где  $r, \theta$  и  $\varphi$  — сферические координаты вектора  $\mathbf{r}$ ;  $S, \theta_s, \varphi_s$  — координаты вектора  $\mathbf{S}$ ;  $j_k(2\pi\mathbf{S}r)$  — сферическая функция Бесселя. Подставляя (5.2.11) и (5.2.12) в (5.2.4), получим выражение для  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S})$ :

$$X_{\mu\nu}(\mathbf{S}) = 4\pi \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{g=-k}^k i^k Y_{kg}^*(\theta_s, \varphi_s) \int_0^{\infty} R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \times$$

<sup>1</sup> Кор — от английского слова «core» — атомный остов, сердцевина; термин широко используется в иностранной литературе.

<sup>2</sup> Дальнейшая детализация разложения связана с выделением монопольных, квадрупольных и т. д. членов, возникающих при разложении экспоненциального множителя в выражении для  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R})$  (подробнее см. ниже).

<sup>3</sup> Вывод формулы для  $X_{\mu\nu}(\mathbf{S}, \mathbf{R})$  выполнен несколько иным путем, чем в работе [71].

$$\times j_k(2\pi Sr) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^* Y_{lm} Y_{kg} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (5.2.13)$$

При записи (5.2.12) и (5.2.13) использована сферическая система координат, в связи с чем элемент объема представлен как  $r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ .

Интегрирование по угловым переменным может быть легко выражено через табулированные  $3j$ -символы Вигнера [78]. Обозначим этот интеграл через  $C_k(lm, l'm')$ :

$$C_k(lm, l'm') = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^* Y_{lm} Y_{kg} \sin \theta d\theta d\varphi =$$

$$= (-1)^{m'} \sqrt{\frac{(2l'+1)(2l+1)(2k+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l' & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & k \\ -m' & m & g \end{pmatrix}. \quad (5.2.14)$$

$3j$ -символ Вигнера  $\begin{pmatrix} l' & l & k \\ -m' & m & g \end{pmatrix}$  отличен от нуля при  $g = m' - m$ , и при  $k = l' + l, l' + l - 1, \dots, |l' - l|$ , поэтому в формуле для  $X_{\mu\nu}(S)$  из бесконечной суммы по  $g$  остается лишь один член с  $g = m' - m = M$ . В связи с этим можно записать:

$$X_{\mu\nu}(S) = 4\pi \sum_k i^k Y_{kM}^*(\theta_S, \varphi_S) C_k(lm, l'm') f_{nl'n'k}(S), \quad (5.2.15)$$

где

$$f_{nl'n'k}(S) = \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l'} j_k(2\pi Sr) r^2 dr, \quad (5.2.16)$$

а суммирование по  $k$  включает лишь члены, подчиняющиеся условиям неравенства нулю  $3j$ -символов

$$\begin{pmatrix} l' & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} l' & l & k \\ -m' & m & g \end{pmatrix},$$

а именно  $k + l + l' = 2u$  ( $u$  — целое) и  $|l' - l| \leq k \leq l + l'$ .

Эти условия ограничивают формально бесконечный ряд (5.2.13) лишь несколькими ненулевыми членами. Вычисление интеграла  $f_{nl'n'k}(S)$  не представляет особенных сложностей при рассмотрении одноцентрового случая. Так, например, если радиальная часть атомной орбитали  $R_{nl}$  описывается суммой функций слэтеровского типа

$$R_{nl}(r) = \sum_i c_i (2\xi_i)^{n_i + \frac{1}{2}} [(2n_i)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n_i l_i - 1} \exp(-\xi_i r), \quad (5.2.17)$$

то интеграл (5.2.16) сводится к вычислению суммы интегралов вида

$$S_{N,k}(S, z) = \int_0^\infty r^N \exp(-zr) j_k(2\pi Sr) dr. \quad (5.2.18)$$

Здесь  $N = n_{il} + n'_{i'l'}$ ,  $z = \xi_i + \xi_{i'}$  — коэффициенты, получающиеся в результате умножения  $R_{nl}$  на  $R_{n'l'}$ :

$$R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) = \sum_i \sum_{i'} c_i c_{i'} \frac{(2\xi_i)^{n_i + \frac{1}{2}}}{[(2n_i)!]^{1/2}} \frac{(2\xi_{i'})^{n'_{i'} + \frac{1}{2}}}{[(2n'_{i'})!]^{1/2}} \times \\ \times r^{n_{il} + n'_{i'l'} - 2} \exp[-(\xi_i + \xi_{i'})r]. \quad (5.2.19)$$

Интеграл (5.2.18) приведен в работе [71] и равен

$$S_{N,k}(S, z) = \frac{2^{k + \frac{1}{2}} (N + k)!}{(2\pi S)^{N+1} (2k + 1)!! \beta^{k + \frac{1}{2}} (1 + \alpha^2)^{[N + \frac{1}{2}]/2}} \times \\ \times {}_2F_1\left[N + \frac{1}{2}, -N + \frac{1}{2}, k + \frac{3}{2}, (1 + \beta^2)^{-1}\right], \quad (5.2.20)$$

где  $\beta = \alpha + (1 + \alpha^2)^{1/2}$ ,  $\alpha = z/(2\pi S)$ , а  ${}_2F_1$  — гипергеометрическая функция, которая находит широкое применение в различных приложениях (см., например, [79]).

Из выражений (5.2.14) — (5.2.16) можно точно оценить обобщенный фактор  $X_{\mu\nu}(S)$  аналитическими методами для всех одноцентровых случаев при разложении атомной орбитали по функциям слэтеровского типа. Подобные разложения можно получить и в случае представления атомной орбитали функциями гауссового типа. Аналитическая оценка  $X_{\mu\nu}(S, R)$  в двухцентровом случае сложнее. Не рассматривая подробный вывод  $X_{\mu\nu}(S, R)$ , приведем лишь конечные выражения для  $X_{ss}(S, R)$ ,  $X_{sp}(S, R)$  и  $X_{pp}(S, R)$ , полученные в работе [71]. Если атомные орбитали представлены в виде линейной комбинации гауссовых функций (см. [74], [75]), то

$$X_{ss}(S, R) = 2^{3/2} \sum_p \sum_q d_p d_q \frac{\alpha_p^{3/4} \alpha_q^{3/4}}{(\alpha_p + \alpha_q)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(A_p A_q)}{(\alpha_p + \alpha_q)}\right], \quad (5.2.21)$$

$$X_{sp}(S, R) = -2^{5/2} \sum_p \sum_q d_p d_q \frac{\alpha_p^{3/4} \alpha_q^{5/4}}{(\alpha_p + \alpha_q)^{5/2}} \times \\ \times \exp\left[-\frac{(A_p A_q)}{(\alpha_p + \alpha_q)}\right] (\delta_b A_p), \quad (5.2.22)$$

$$X_{pp}(S, R) = 2^{5/2} \sum_p \sum_q d_p d_q \frac{\alpha_p^{5/4} \alpha_q^{5/4}}{(\alpha_p + \alpha_q)^{5/2}} \exp\left[-\frac{(A_p A_q)}{(\alpha_p + \alpha_q)}\right] \times \\ \times [(\delta_a \delta_b) - 2(\delta_a A_q)(\delta_b A_p)/(\alpha_p + \alpha_q)]. \quad (5.2.23)$$

Здесь  $A_p = \alpha_p R - i\pi S$ ,  $A_q = \alpha_q R + i\pi S$ ,  $\delta_a$ ,  $\delta_b$  — безразмерные единичные векторы вдоль  $p$ -орбиталей атомов  $a$  и  $b$ . Вектор  $R$  соединяет центры атомов, а начало координат выбрано в точке  $(1/2)R$ . Ба-

зисные функции с индексом  $p$  описывают орбитали атома  $a$ , а с индексом  $q$  — атома  $b$ . При  $R=0$  выражения (5.2.21) — (5.2.23) переходят в (5.2.15). На рис. 43—45 приведены обобщенные факторы рассеяния  $X_{\mu\nu}$ , вычисленные по формулам (5.2.21) и (5.2.22) (коэффициенты  $d_q$  и  $\alpha_q$  взяты из [75]) и заимствованные нами из

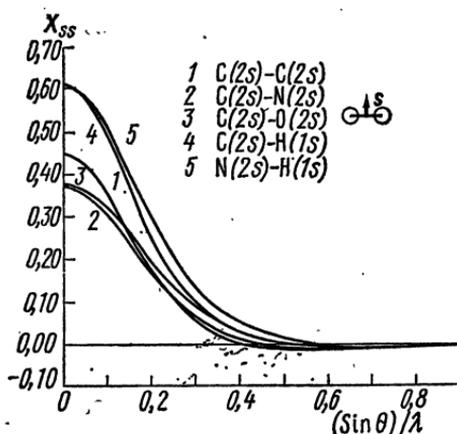


Рис. 43. Зависимости  $X_{2s,2s}$  и  $X_{2s,1s}$  от  $(\sin \theta)/\lambda$  для двухцентровых случаев. При вычислении  $X_{2s,2s}$  использованы следующие длины связей: 1,371 Å для  $C(2s)-C(2s)$ , 1,371 Å для  $C(2s)-N(2s)$  и 1,245 Å для  $C(2s)-O(2s)$ . При вычислении  $X_{2s,1s}$ : 1,01 Å для  $C(2s)-H(1s)$  и 0,91 Å для  $N(2s)-H(1s)$ . Во всех случаях вектор  $S$  перпендикулярен связи. Все обобщенные факторы рассеяния в этих случаях являются вещественными

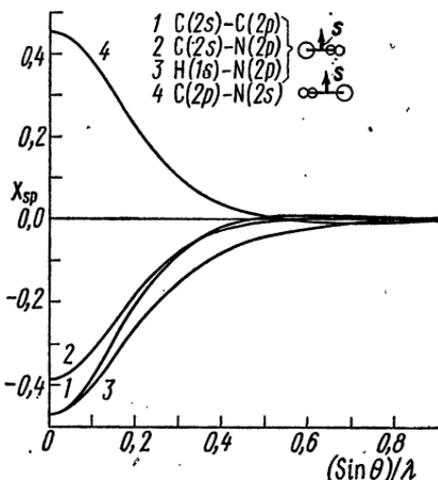


Рис. 44. Зависимости  $X_{2s,2p}$  и  $X_{1s,2p}$  от  $(\sin \theta)/\lambda$  для двухцентровых случаев. Длины связей те же, что и на рис. 43. Вектор  $S$  также перпендикулярен  $R$ . Все обобщенные факторы рассеяния в этих случаях являются вещественными

работы [71]. Эти рисунки дают наглядное представление рассеяния рентгеновских лучей на плотности, описываемой произведением двух орбиталей  $\chi_\mu \chi_\nu$ . Так как обобщенные факторы в общем случае описывают рассеяние на несферических электронных плотностях, то некоторые  $X_{\mu\nu}$  естественно определены в комплексной области, о чем уже ранее говорилось в § 2 первой темы.

Концепция обобщенного фактора рассеяния была использована в работах Крамера и Ларсона [80, 81] для уточнения кристаллических структур 1,1-азобискарбамида ( $C_2H_4N_4O_2$ ) и меламин ( $C_3N_6H_6$ ). При разложении функции атомного рассеяния учитывались монополярные, дипольные и квадрупольные члены (соответствуют членам  $f_{nl'n'l'k}(S)$ , содержащим сферические функции Бесселя  $j_0(2\pi Sr)$ ,  $j_1(2\pi Sr)$  и  $j_2(2\pi Sr)$  порядка 0, 1, 2). В МНК, кроме традиционно уточняемых координатных и тепловых параметров, в число варьируемых величин входили:  $p_v$  — число валентных электронов для каждого атома,  $d_x, d_y, d_z$  — дипольные параметры заселенностей,  $g_1, g_2, g_3, g_4, g_5$  — квадрупольные параметры засе-

ленностей, величины  $R_{\text{связи}}$ , описывающие связь между атомами  $a$  и  $b$ . Уточнения, проведенные с использованием формализма обобщенных факторов рассеяния, позволили получить значительно лучшее согласие с экспериментальными модулями структурных амплитуд, чем при использовании традиционной модели сферически-симметричных атомов.

### § 3. Мультипольное разложение электронной плотности в модели псевдоатомов

В заключение темы остановимся еще на одном методе, учитывающем анизотропию электронной плотности отдельных атомов, — логическом продолжении рассмотренной выше модели обобщенного фактора рассеяния. В рамках этого подхода, также предложенного Стюартом [72], электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$  в независимой части элементарной ячейки представляется в виде суперпозиции отдельных псевдоатомов<sup>1</sup>, жестко связанных с ядрами и совершающих вместе с ними гармонические тепловые колебания. Каждый псевдоатом аналитически описывается конечным мультипольным разложением, позволяющим учитывать анизотропию распределения его электронной плотности. Общий вид разложения  $\rho(\mathbf{r})$  для этой модели может быть записан следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^N \sum_{l=0}^L \left[ \sum_{m=0}^l C_{plm}^e B_{plm}^e(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) + \sum_{m=1}^l C_{plm}^o B_{plm}^o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p) \right]. \quad (5.3.1)$$

В формуле (5.3.1) суммирование по  $p$  охватывает все  $N$  псевдоатомов в независимой части элементарной ячейки кристалла, суммы по  $l$  и  $m$  описывают анизотропное распределение плотностей псевдоатомов. Коэффициенты мультипольного разложения

<sup>1</sup> В молекуле, где электронная плотность непрерывно «перетекает» от одного атома к другому, принципиально невозможно точно указать границы того или иного атома, поэтому введение понятия псевдоатома как электронной плотности, локализованной в заданном объеме, вполне оправданно.

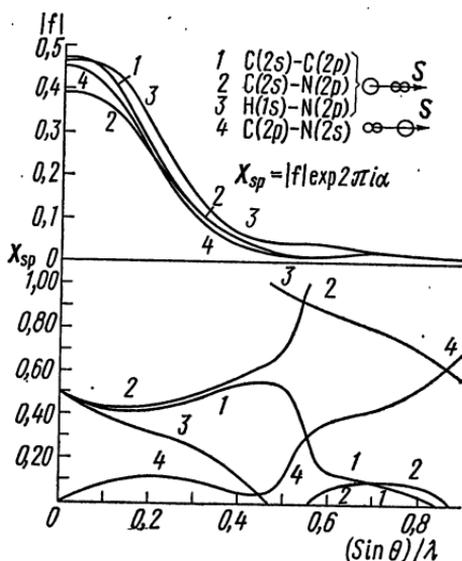


Рис. 45. Зависимости  $X_{2s,2p}$  и  $X_{1s,2p}$  от  $(\sin \theta)/\lambda$  для тех же случаев, что и на рис. 44, с тем лишь отличием, что вектор  $S$  параллелен  $R$ . Все факторы рассеяния являются комплексными величинами. В верхней части рисунка указана зависимость приведена для модулей обобщенных факторов, а в нижней части — для их фаз.

$C_{plm}^e$  и  $C_{plm}^o$  называются коэффициентами электронной заселенности и являются уточняемыми параметрами, индексы  $e$  и  $o$  означают, что суммирование идет соответственно по четным и нечетным значениям  $m$ . Базисные функции  $B_{plm}^e(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)$  и  $B_{plm}^o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)$ , описывающие характер распределения плотности электронов  $p$ -го псевдоатома, центрированы на ядре, положение которого задается вектором  $\mathbf{R}_p$ . Эти функции в модели Стюарта имеют вид:

$$B_{plm}^e(\mathbf{r}_p) = (4\pi)^{-1} R_{pl}(r_p) P_l^m(\cos \theta_p) \cos m\varphi_p, \quad (5.3.2)$$

$$B_{plm}^o(\mathbf{r}_p) = (4\pi)^{-1} R_{pl}(r_p) P_l^m(\cos \theta_p) \sin m\varphi_p, \quad (5.3.3)$$

где  $R_{pl}(r_p)$  — радиальная функция для мультиполя  $l$ -го порядка псевдоатома  $p$ ;  $P_l^m(\cos \theta_p)$  — как и ранее, присоединенный полином Лежандра;  $\mathbf{r}_p = \mathbf{r} - \mathbf{R}_p$ .

Для дальнейших аналитических вычислений необходимо определить вид радиальных функций. Так как при образовании химической связи электронная плотность вблизи ядра не подвергается возмущающему воздействию ближайшего атомного окружения, то целесообразно в каждом псевдоатоме (за исключением водорода) выделить внутреннюю (инвариантную) сферически-симметричную часть электронной плотности («кор» атома) и деформируемую под влиянием атомного окружения валентную часть. Тогда функциям плотности электронов кора можно приписать фиксированное значение параметра заселенности, а радиальную функцию валентных электронов удобно описывать единичной экспоненциальной функцией слэтеровского типа:

$$R_{p0}(r_p) = 2\chi_{1s}^2(r_p) + c_{p,0} r_p^{n_{p0}} \exp(-\alpha_p r_p), \quad (5.3.4)$$

$$R_{pl}(r_p) = r_p^{n_{pl}} \exp(-\alpha_p r_p), \quad (l \geq 1). \quad (5.3.5)$$

Здесь  $R_{p0}$  и  $R_{pl}$  — радиальные функции  $p$ -го псевдоатома с  $l=0$  и  $l \geq 1$ ;  $2\chi_{1s}^2(r_p)$  — нормализованная, действительная  $1s$ -атомная орбиталь с параметром заселенности, равным двум. Параметры  $n_{p0}$ ,  $n_{pl}$  и  $\alpha_p$  определяют «быстроту спадания» радиальных функций и в самом общем случае могут рассматриваться как уточняемые параметры. Квантовохимические оценки экспоненциального параметра  $\alpha_p$  приведены в работе [82].

Сделаем фурье-преобразование над функциями (5.3.2) и (5.3.3):

$$f_{plm}^e(\mathbf{S}) = \int B_{plm}^e(\mathbf{r}_p) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}_p) d\mathbf{r}_p, \quad (5.3.6)$$

$$f_{plm}^o(\mathbf{S}) = \int B_{plm}^o(\mathbf{r}_p) \exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}_p) d\mathbf{r}_p. \quad (5.3.7)$$

Для этой цели удобнее воспользоваться несколько иным разложением экспоненты в ряд, чем (5.2.12), а именно [71]:

$$\exp(i2\pi\mathbf{S}\mathbf{r}_p) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=0}^{l'} i^{l'} (2 - \delta_{0m'}) (2l' + 1) \frac{(l' - m')!}{(l' + m')!} \times$$

$$\times P_{l'}^{m'}(\cos \theta_s) P_{l'}^{m'}(\cos \theta_p) j_{l'}(2\pi S r_p) \cos [m'(\varphi_p - \varphi_s)], \quad (5.3.8)$$

где  $\delta_{0m'}$  — символ Кронекера;  $S, \theta_s, \varphi_s$  — как и ранее сферические координаты конца вектора  $S$ . Подставим разложение (5.3.8) в равенство (5.3.6) и разложим  $\cos [m'(\varphi_p - \varphi_s)]$ , тогда для  $f_{plm}^e(S)$  имеем

$$\begin{aligned} f_{plm}^e(S) = & \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=0}^{l'} i^{l'} (2 - \delta_{0m'}) (2l' + 1) \frac{(l' - m')!}{(l' + m')!} P_{l'}^{m'}(\cos \theta_s) \times \\ & \times f_{pl'}(S) \int_0^{\pi} (4\pi)^{-1} P_{l'}^m(\cos \theta_p) P_{l'}^{m'}(\cos \theta_p) \sin \theta_p d\theta_p \times \\ & \times \left[ \cos m' \varphi_s \int_0^{2\pi} \cos m \varphi_p \cos m' \varphi_p d\varphi_p + \sin m' \varphi_s \times \right. \\ & \left. \times \int_0^{2\pi} \cos m \varphi_p \sin m' \varphi_p d\varphi_p \right], \quad (5.3.9) \end{aligned}$$

где

$$f_{pl'}(S) = \int_0^{\infty} R_{pl'}(r_p) j_{l'}(2\pi S r_p) r_p^2 dr_p. \quad (5.3.10)$$

Так как

$$\int_0^{2\pi} \cos m \varphi_p \cos m' \varphi_p d\varphi_p = \begin{cases} 0 & \text{при } m \neq m', \\ \pi & \text{при } m = m', \\ 2\pi & \text{при } m = m' = 0, \end{cases} \quad (5.3.11)$$

$$\int_0^{2\pi} \cos m \varphi_p \sin m' \varphi_p d\varphi_p = 0,$$

а присоединенные полиномы Лежандра  $P_l^m(\cos \theta_p)$  ортогональны [83]:

$$\int_0^{\pi} P_l^m(\cos \theta_p) P_{l'}^m(\cos \theta_p) \sin \theta_p d\theta_p = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'}, \quad (5.3.12)$$

то с учетом равенств (5.3.11) и (5.3.12) из бесконечной суммы (5.3.9) ненулевым остается лишь один член с  $l=l'$  и  $m=m'$ , следовательно,

$$f_{plm}^e(S) = i^l f_{pl}(S) P_l^m(\cos \theta_s) \cos m \varphi_s. \quad (5.3.13)$$

Рассуждая аналогично, для  $f_{plm}^o(S)$  также можно записать в со-

ответствии с (5.3.3) и (5.3.7):

$$f_{plm}^o(\mathbf{S}) = i^l f_{pl}^o(S) P_l^m(\cos \theta_S) \sin m\varphi_S. \quad (5.3.14)$$

Тогда выражение для функции рассеяния  $f_p(\mathbf{S})$  псевдоатома  $p$  примет следующий вид:

$$f_p(\mathbf{S}) = \sum_{l=0}^L \left[ \sum_{m=0}^l C_{plm}^e f_{plm}^e(\mathbf{S}) + \sum_{m=1}^l C_{plm}^o f_{plm}^o(\mathbf{S}) \right]. \quad (5.3.15)$$

Из (5.3.15) ясно, что функция  $f_p(\mathbf{S})$ , представленная в виде мультипольного разложения, отображает эффекты асферичности электронной плотности псевдоатомов и существенным образом отличается от простейшего случая приближения сферически-симметричного атома, используемого в традиционном рентгеноструктурном анализе. Подстановка (5.3.15) в выражение для структурной амплитуды  $F(\mathbf{S})$  приводит к следующей форме записи в рамках рассматриваемой нами модели:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{p=1}^N \sum_{\text{сим}} \left\{ \sum_{l=0}^L \left[ \sum_{m=0}^l C_{plm}^e f_{plm}^e(\mathbf{S}) + \sum_{m=1}^l C_{plm}^o f_{plm}^o(\mathbf{S}) \right] T_p \exp(i2\pi \mathbf{S} \mathbf{r}_p) \right\}, \quad (5.3.16)$$

где суммирование по  $p$  охватывает атомы в независимой части элементарной ячейки, поэтому дополнительная сумма  $\sum_{\text{сим}}$  озна-

чает суммирование по всем элементам симметрии данной пространственной группы. Позиционные параметры  $\mathbf{r}_p$ , так же как и параметры заселенности  $C_{plm}^e$  и температурного фактора  $T_p$ , являются уточняемыми в МНК.

Здесь следует отметить одно важное обстоятельство, которое имеет место во всех вышеупомянутых схемах мультипольного разложения, — наличие симметрии в расположении атомов может существенно сокращать количество уточняемых параметров заселенности, так как приводит к занулению или к определенным соотношениям некоторых из них. Разберем это обстоятельство на примере коэффициента  $C_{p11}^e$  в разложении (5.3.15). Как видно из (5.3.15) и (5.3.13), коэффициент  $C_{p11}^e$  связан с функцией  $i f_{p1}^o(S) P_1^1(\cos \theta_S) \cos \varphi_S$ , которая в свою очередь является фурье-преобразованием функции

$$B_{p11}^e(\mathbf{r}_p) = (4\pi)^{-1} R_{p1}(r_p) P_1^1(\cos \theta_p) \cos \varphi_p,$$

участвующей в разложении  $\rho_p(\mathbf{r}_p)$ . Предположим, что через рассматриваемый псевдоатом проходит ось второго порядка (точечная группа  $C_2=2$ , двойная ось направлена вдоль оси  $Z$ ). Под воздействием этого элемента симметрии происходит следующее преобразование декартовых координат  $x_p \rightarrow -x_p$ ,  $y_p \rightarrow -y_p$ ,  $z_p \rightarrow z_p$ . В сферической системе координат это соответствует преобразованию  $r_p \rightarrow r_p$ ,  $\theta_p \rightarrow \theta_p$ ,  $\varphi_p \rightarrow \varphi_p + \pi$ . В результате функция  $B_{p11}^e(\mathbf{r}_p)$

переходит в функцию  $-V_{\rho 11}^e(\mathbf{r}_\rho)$ . Так как функция  $\rho_\rho(\mathbf{r}_\rho)$  является инвариантной при преобразованиях симметрии  $\rho_\rho(\mathbf{r}_\rho) = \rho_\rho(\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r}_\rho)$  ( $\hat{\mathbf{R}}$  — оператор группы точечной симметрии), то и соответствующие члены мультипольного разложения  $\rho_\rho(\mathbf{r}_\rho)$  также должны быть равны, т. е.  $C_{\rho 11}^e = 0$ . По аналогии подобные ограничения могут быть выведены для всех точечных групп как для дипольных  $C_{\rho 1m}$ , так и квадрупольных  $C_{\rho 2m}$  коэффициентов заселенности. На этом частном примере еще раз видна важная роль правильного выбора базисных функций мультипольного разложения, так как в ряде случаев это обстоятельство позволяет существенно уменьшить количество уточняемых параметров, что при небольшом наборе экспериментальных данных имеет первостепенное значение.

Разобранный выше формализм мультипольного разложения псевдоатомов был успешно применен к исследованию плотности валентных электронов в графите [84]. Прецизионный рентгеновский экспериментальный материал для этой цели включал 99 независимых отражений [ $\max(\sin \theta)/\lambda = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ ]. В рамках пространственной группы  $P 6_3/mmc$  в независимой части элементарной ячейки содержится два атома углерода. Каждый атом описывается конечным мультипольным разложением, содержащим восемь ненулевых параметров заселенности (точечная симметрия  $\bar{6}m2$ , максимальное значение  $l=7$ ). В уточнение МНК, кроме параметров заселенности, включались тепловые и экстинкционные параметры, а также экспоненциальный параметр  $\alpha_\rho$  и коэффициент приведения к абсолютной шкале. Полученные результаты с учетом анизотропии электронной плотности атомов показали значительное превосходство рассмотренной модели по сравнению с традиционной моделью сферически-симметричных атомов. Построенные с помощью мультипольного разложения карты плотности валентных электронов ясно продемонстрировали сильную ковалентную связь  $sp^2$ -типа в слое атомов углерода и указали на минимальное взаимодействие углеродных атомов, расположенных в соседних слоях.

# Тема 6

## Учет поглощения рентгеновских лучей в кристалле

### Краткое содержание темы

Введение поправки на поглощение обязательно для точных определений модулей структурных амплитуд. Простейший расчет поправок на поглощение (факторов пропускания) возможен для кристаллов, которым придана цилиндрическая или сферическая форма. Для ограниченных кристаллов используются два разных способа определения факторов пропускания. В одном из них в кристалле выделяется конечное число точек и для каждой точки рассчитываются длины путей, которые проходят внутри кристалла падающий рентгеновский луч от поверхности кристалла до выделенной точки и отраженный рентгеновский луч от выделенной точки до поверхности кристалла. В другом способе рассматриваются факторы пропускания тетраэдров произвольной формы, на которые предварительно делится кристалл, и результат получается суммированием факторов пропускания всех тетраэдров.

### § 1. Общие рассмотрение

Все вещества поглощают рентгеновские лучи, и необходимо учитывать величину этого поглощения для получения точных экспериментальных дифракционных данных. Условия эксперимента в рентгеноструктурном анализе таковы, что кристалл «купаются» в пучке параллельных рентгеновских лучей, причем интенсивность излучения равномерно распределена по сечению пучка.

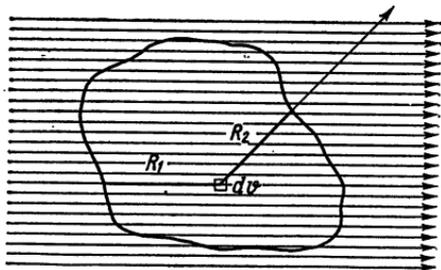


Рис. 46. Длины путей  $R_1$  и  $R_2$ , проходимые падающим и дифрагированным лучами внутри кристалла соответственно ( $dv$  — один из элементарных объемов, рассеивающих рентгеновские лучи)

Выделим внутри кристалла любой формы элементарный объем  $dv$  (рис. 46). Рентгеновский луч пройдет путь длиной  $R_1$  сквозь вещество кристалла, прежде чем достигнет этого объема. Интенсивность луча при этом уменьшится в  $\exp(-\mu R_1)$  раз, где  $\mu$  — коэффициент поглощения, характеризующий вещество кристалла [7]. Если условия дифракции соблюдены, то падающий луч будет рас-

сеян объемом  $dv$  и отраженный луч пройдет еще некоторое расстояние  $R_2$  внутри кристалла. В целом длина пути рентгеновского луча в кристалле составит  $R_1 + R_2 = R$ , и при этом интенсивность излучения ослабится в  $\exp(-\mu R)$  раз. Если проинтегрировать ослабление лучей по всем элементарным объемам, на которые разбит кристалл, то получится число  $A$ , показывающее, во сколько раз рентгеновская интенсивность  $I$  данного отражения меньше той интенсивности  $I_0$ , которая была бы зафиксирована в отсутствие поглощения рентгеновских лучей кристаллом:

$$A = \frac{1}{A^*} = \frac{1}{V_{\text{кр}}} \int_{V_{\text{кр}}} \exp(-\mu R) dV, \quad (6.1.1)$$

$$I = I_0 A, \quad (6.1.2)$$

где  $V_{\text{кр}}$  — объем кристалла.

Величина фактора пропускания любого вещества находится в интервале  $0-1$ . При  $A=0$  вещество поглощает все падающие на него лучи, а при  $A=1$  кристалл является совершенно прозрачным для рентгеновских лучей. Уравнение (6.1.1) и рис. 46 показывают, что величину фактора поглощения определяют пять параметров: величина коэффициента поглощения  $\mu$ , угла отражения  $\theta$ , размеры кристалла, его форма, ориентация кристалла по отношению к падающему и отраженному лучам.

Величина коэффициента поглощения зависит от химического состава кристалла и длины волны рентгеновского излучения. Выбор излучения диктуется многими обстоятельствами, однако по возможности выбирают более жесткие рентгеновские лучи, с тем чтобы поглощение их в кристалле было минимальным. Поэтому часто предпочитается молибденовое излучение. Обычно практически прозрачными по отношению к рентгеновским лучам с выбранной длиной волны считают кристаллы, у которых  $\mu r \leq 0,4$ , где  $r$  — половина максимального размера неизометричного кристалла или радиус сферы, если кристаллу придана форма шара. Для кристаллов, удовлетворяющих этому условию, поправкой на поглощение часто пренебрегают.

Зависимость фактора поглощения от величины угла отражения нагляднее всего можно показать на сферическом или цилиндрическом кристалле. Будем считать, что кристалл сильно поглощает рентгеновские лучи. На рис. 47 круг соответствует поперечному сечению цилиндра или сферы. Полуокруг  $АВВ$  облучается рентгеновским пучком, а полуокруг  $ГАЕ$  направлен к отраженному лучу. Сегмент  $ГА$  является общим для этих двух полуокругов, причем он составляет ту часть облучаемого полуокруга, которая направлена к счетчику. Рентгеновские лучи, отразившись от поверхностных слоев кристалла в сегменте  $ГА$  и не испытав поглощения, будут зарегистрированы с максимальной интенсивностью в части  $КЛ$  интервала отражения  $КМ$ . Лучи, попавшие в интервал  $ЛМ$ , проходят сквозь кристалл и, претерпевая поглощение, ослабляются. Величина сегмента  $ГА$  растет с увеличением угла отражения (сравни

на рис. 47, а и б), а это значит, что с ростом угла  $\theta$  фактор поглощения уменьшается.

Форма неизометричных кристаллов очень сильно влияет на величину фактора поглощения. Рассмотрим два отражения от пластинчатого кристалла, вращаемого вокруг оси, проходящей через точку  $O$ , а первичные и отраженные рентгеновские лучи

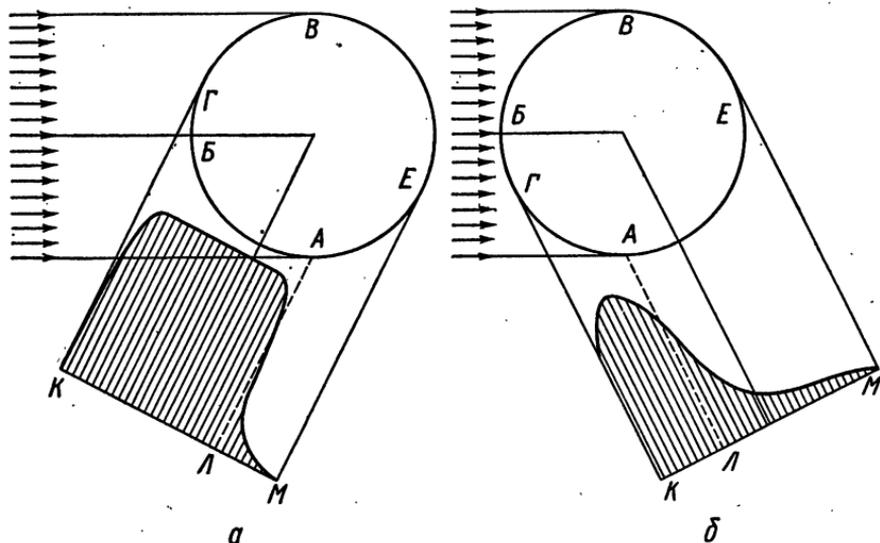


Рис. 47. Интенсивность отражения от цилиндрического (сферического) кристалла при разных значениях углов отражения  $\theta$

перпендикулярны оси вращения (на рис. 48 ось вращения кристалла перпендикулярна плоскости чертежа). Для наглядности выбираем такие отражения, для которых путь, проходимый первичным лучом внутри кристалла  $AO$ , мал, а отраженные лучи проходят вдоль самого длинного (луч 1) и самого короткого (луч 2) направлений кристалла — пути  $OB$  и  $OB$  соответственно. Ослабление отраженного луча 1 при этом произойдет в  $\exp[-\mu(AOB)]$  раз, а луча 2 в  $\exp[-\mu(AOB)]$  раз. Луч 1, пройдя сквозь кристалл, ослабевает в  $\exp[-\mu(AOB - AOB)]$  раз больше, чем луч 2 (расстояния  $AOB$  и  $AOB$  измеряются в сантиметрах, так как размерность  $\mu$  равна  $\text{см}^{-1}$ ).

Для ограниченных и особенно неизометричных кристаллов надо обязательно определять факторы поглощения для каждого отражения и с их помощью исправлять ошибки в интегральных интенсивностях отражений, вызванные поглощением. Пренебрежение поправкой на поглощение рентгеновских лучей в кристалле ведет к ошибкам в определении межatomных расстояний и валентных углов кристаллической структуры, росту их стандартных отклонений, а также искажениям в распределении электронной плотности.

Чем изометричнее кристалл, тем меньше различаются факторы поглощения для отдельных отражений. Поэтому кристаллам часто

придают сферическую форму, обкатывая их струей воздуха по жемлобу из наждачной бумаги. Приспособление, позволяющее выполнять эту операцию, изображено на рис. 49. В пластинке из органического стекла вырезано круглое отверстие, и цилиндрическая поверхность этого отверстия изнутри обклеена наждачной бумагой. По касательной к отверстию проточен канал по которому подает-

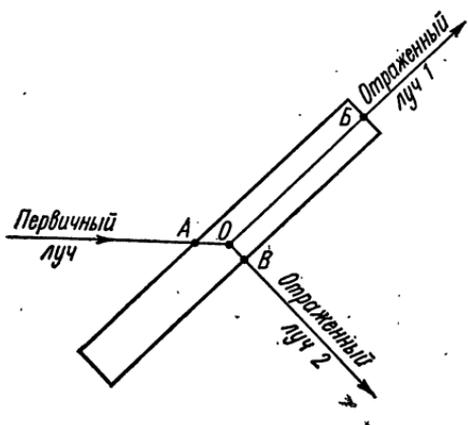


Рис. 48. Сопоставление длин путей отраженных лучей в неизометричном кристалле

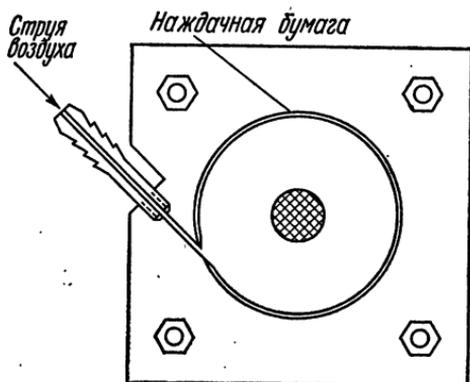


Рис. 49. Приспособление для обкатки кристаллов до сферической формы

ся струя воздуха. Пластина с одной стороны закрывается стеклом, а с другой — мелкой сеткой. Струя воздуха катает кристалл по наждачной бумаге, и он постепенно принимает сферическую форму.

Но даже у сферических кристаллов (см. рис. 47) величина поглощения зависит от угла отражения  $\theta$ , и в случае сильно поглощающих веществ часто возникает необходимость вводить поправку на поглощение в экспериментальные значения интенсивностей отражений.

## § 2. Факторы пропускания для цилиндрического и сферического кристаллов

Для кристаллов любой формы общая идея расчета поправки на поглощение, вытекающая из уравнения (6.1.1), состоит в том, что кристалл разбивается на элементарные объемы  $\Delta V_i$ , для каждого из них определяются длины путей первичного ( $R_1$ ), и рассеянного ( $R_2$ ) лучей (см. рис. 46), а затем проводится суммирование значений  $\exp(-\mu R_i) \Delta V_i$  по всему объему кристалла и фактор поглощения пересчитывается на единицу объема. Эти операции повторяются для каждого отражения.

Точное вычисление интеграла (6.1.1) по объему, ограниченному кривыми поверхностями, в общем случае невозможно. Поэтому его заменяют для сферического кристалла графической процедурой,

описанной ниже. При расчете факторов поглощения для сферического кристалла необходимо определять факторы поглощения цилиндрического кристалла. Метод расчета поправки на поглощение цилиндрического образца был предложен Клаасеном [85] и развит Брэдли [86], Бондом [87] и Вебером [88]. Он применяется при работе с порошками, набитыми в круглый капилляр, а также монокристаллами, полученными в капилляре методом зонной плавки.

Будем считать, что цилиндрический кристалл купается в пучке параллельных рентгеновских лучей, причем первичный и дифрагированные лучи перпендикулярны оси цилиндрического кристалла.

Пусть облучаемый объем цилиндрического кристалла равен

$$V = \omega s, \quad (6.2.1)$$

где  $s$  — площадь сечения;  $\omega$  — длина облучаемого объема вдоль оси цилиндра. Тогда  $\Delta V = \omega \Delta s$ , и из (6.1.1) и (6.2.1) получаем

$$A = \frac{1}{s} \int_s \exp(-\mu R) ds. \quad (6.2.2)$$

Основная идея графической процедуры заключается в том, что для каждого отражения, характеризующегося собственным значением угла отражения  $\theta$ , круглое сечение кристалла разбивается на такие области (зоны), внутри которых все точки обладают одинаковыми суммами  $(R_1 + R_2)_i = R_i$  длин путей падающего и отраженного лучей, причем для каждой зоны имеется собственное значение суммы  $(R_1 + R_2)_i = R_i$ . Конечно, длина пути  $R_i$  определяется с некоторой погрешностью, величина которой зависит от того, насколько детально проведено разбиение окружности на области постоянной длины пути рентгеновского луча.

Прежде всего покажем, что внутри круга есть линии, представляющие собой геометрические места таких точек, для которых длины путей рентгеновских лучей  $(R_1 + R_2)_i = R_i$  при заданном угле отражения  $\theta$  равны. Пусть радиус цилиндрического кристалла равен  $R_{\text{ц}}$ , а центр сечения кристалла лежит в точке  $C$  (рис. 50). Продолжение первичного луча внутри окружности радиуса  $CB_5$  равно  $R_{\text{ц}}$ , разобьем, скажем, на пять равных частей ( $B_1, \dots, B_5$ ). Так же поступим с продолженным в обратном направлении дифрагированным лучом (отрезок  $CA_5$  разобьем на пять отрезков длиной  $R_{\text{ц}}/5$  каждый). Проведем окружность радиусом  $R_{\text{ц}}$  с центром в точке  $B_1$ . Условимся называть окружности по обозначениям их центров. До любой точки правой половины окружности  $B_1$ , находящейся внутри круга  $C$ , первичные рентгеновские лучи параллельного пучка лучей доходят, пройдя внутри кристалла (внутри круга  $C$ ) путь  $R_{\text{ц}}/5$ . Проведем еще одну окружность радиусом  $R_{\text{ц}}$ , но с центром, расположенным в точке  $A_3$ . Рентгеновский луч, дифрагированный любой из точек, лежащих на окружности  $A_3$  внутри круга  $C$ , проходит внутри цилиндрического кристалла путь в  $3R_{\text{ц}}/5$ . Точка пересечения  $S$  двух кругов  $B_1$  и  $A_3$  удовлетворяет обоим условиям, и, следовательно, первичный луч приходит в точку  $S$ .

пройдя по кристаллу расстояние  $R_{\text{ц}}/5$ , а дифрагированный в точке  $S$  луч проходит по кристаллу еще расстояние  $3R_{\text{ц}}/5$ . Таким образом, точка  $S$  характеризуется длиной пути рентгеновских лучей в  $4R_{\text{ц}}/5$ . Если пары окружностей радиусом  $R_{\text{ц}}$  были проведены с центрами в точках  $B_2$  и  $A_2$  или  $B_3$  и  $A_1$ , то точки их пересечения  $O$  и  $T$  характеризовались бы той же длиной пути рентгеновских лучей в кристалле. Соединяя эти точки, мы получаем кривую  $PTOSR$ , для всех точек которой длины путей рентгеновских лучей

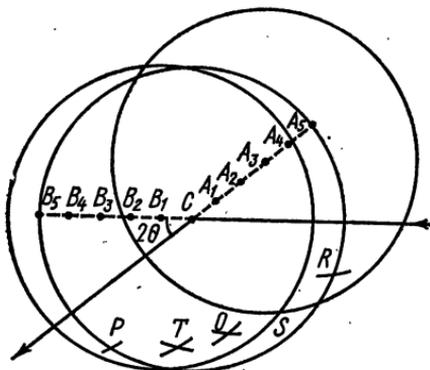


Рис. 50. Пример выделения внутри сечения цилиндрического кристалла линии, все точки которой характеризуются постоянной длиной пути рентгеновского луча сквозь кристалл ( $R_{\text{ц}}=4/5R_{\text{ц}}$ )

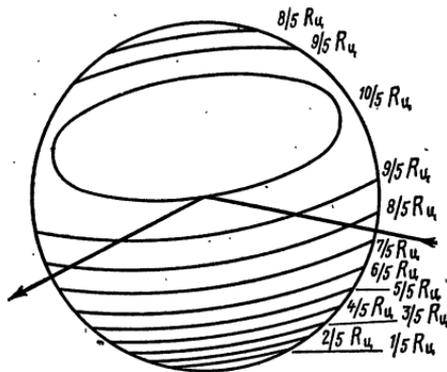


Рис. 51. Линии постоянной длины пути рентгеновского луча сквозь сечение цилиндрического кристалла (с шагом  $R_{\text{ц}}/5$ )

равны  $4R_{\text{ц}}/5$ . Подобным же образом можно провести другие кривые, характеризующиеся определенными длинами путей рентгеновского луча в кристалле, причем длины путей лучей будут отличаться друг от друга на  $R_{\text{ц}}/5$  (рис. 51).

Теперь сделаем одно грубое допущение, с тем чтобы сократить объем вычислительной работы. Будем считать, что все точки круглого сечения кристалла, лежащие между соседними кривыми, имеют одну и ту же длину пути рентгеновских лучей внутри кристалла, причем она равняется средней величине длин путей тех кривых, между которыми лежит выбранная нами полоска сечения кристалла. Эти средние значения, следовательно, будут равны  $0,1R_{\text{ц}}$ ,  $0,3R_{\text{ц}}$ ,  $0,5R_{\text{ц}}$  и т. д. Если обозначить площадь каждой области постоянной длины пути  $\Delta s_i$ , а длину пути луча внутри кристалла  $l_i R_{\text{ц}}$  ( $l_i$  — число, принадлежащее каждой определенной области  $\Delta s_i$ , известное по построению), то фактор пропускания для круга будет равен:

$$A = \sum_i \exp(-\mu R_{\text{ц}} l_i) \Delta s_i. \quad (6.2.3)$$

В практике рентгеноструктурного анализа часто встречаются задачи, которые требуют компромиссного решения между дости-

гаемой точностью и объемом вычислений. Описываемая графическая процедура относится к их числу. Можно было бы провести линии постоянной длины пути рентгеновских лучей через  $0,01R_c$ , тогда линий было бы существенно больше и точность расчета выше. Однако практика показывает, что вполне достаточно остановиться на  $0,1$  шаге  $R_c$ , как в Интернациональных таблицах рентгеновской кристаллографии [8, т. II, с. 292].

В этих таблицах результаты разбиения области постоянной длины пути рентгеновского луча повторены через каждые  $5^\circ \theta$ .

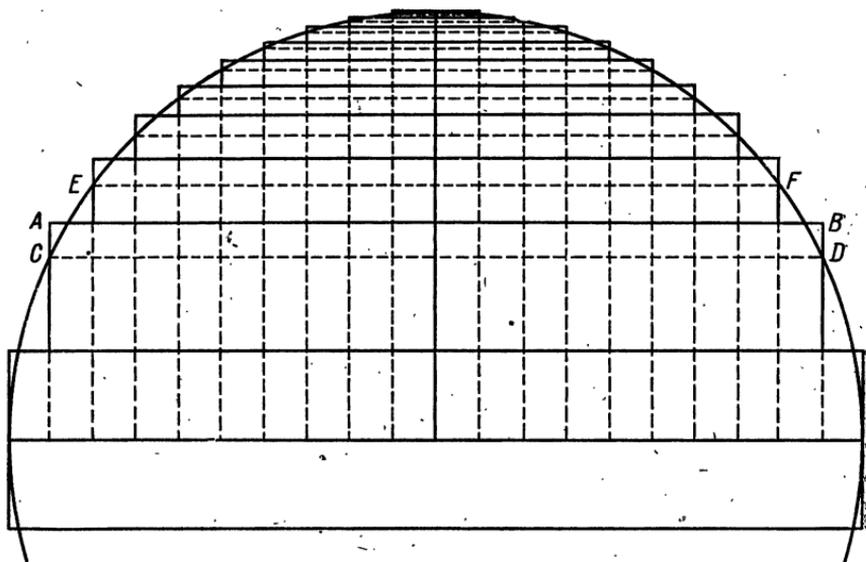


Рис. 52. Разбиение полусферы на цилиндрические элементы (в иллюстративных целях приведен пример с десятью элементами в полусфере)

Если угол отражения  $\theta$ , для которого необходимо определить фактор поглощения, попадает между значениями, указанными в таблице, то производится интерполяция.

Тот же самый подход можно применить и к сферическому кристаллу, если сферу разбить на конечное число цилиндров. От способа разбиения сферы на цилиндры будет зависеть точность определения фактора пропускания для сферического кристалла. Эванс и Экштайн [89] разбили полусферу на 20 цилиндрических элементов (подобно тому, как показано на рис. 52), диаметры которых существенно больше высоты, а уложены эти цилиндры в стопку так, что все они, будучи соосными, образуют некоторое приближение к полусфере. В основе такого разбиения лежат следующие условия. Во-первых, радиусы цилиндрических элементов изменяются на равные величины (расстояния между вертикальными пунктирными линиями на рис. 52 равны). В результате цилиндрические элементы получаются тоньше около полюсов сферы, где фактор поглощения изменяется особенно быстро. Во-вто-

рых, высота цилиндрического элемента выбирается такой, чтобы основание цилиндра, выступающее за пределы сферы (например,  $AB$  на рис. 52), находилось посередине между сечениями сферы данным цилиндрическим элементом (по линии  $CD$ ) и следующим цилиндрическим элементом (по линии  $EF$ ). В результате сумма объемов цилиндрических элементов почти равна объему сферы.

Интенсивность рассеиваемых цилиндрическим элементом рентгеновских лучей пропорциональна произведению  $va$ , где  $v$  — объем каждого элемента:  $v = (\pi r)^2 h$  ( $a$  — фактор пропускания элемента, взятый из Интернациональных таблиц для цилиндрических образцов;  $h$  — высота элемента). Фактор пропускания для сферы тогда равен

$$A = \frac{\Sigma va}{V_{кр}}. \quad (6.2.4)$$

Значения  $A^* = 1/A$  приведены для разных углов отражения  $\theta$  в Интернациональных таблицах рентгеновской кристаллографии. [8, т. II, с. 302].

### § 3. Расчетные методы определения факторов пропускания для ограненных кристаллов

Получение кристаллов сферической формы не всегда возможно. Многие кристаллы имеют ясно выраженную анизотропию твердости и прочности. Такие кристаллы обычно дают в результате обработки эллипсоиды, а не сферы. Часто встречаются кристаллы, обладающие весьма совершенными плоскостями спайности. При обкатке они раскалываются. Наконец, трудно обкатывать гидроскопичные и выветривающиеся кристаллы. Следовательно, нужно уметь определять факторы пропускания для всех отражений любого ограненного кристалла.

В настоящее время известны два разных подхода к расчету факторов пропускания кристаллов, ограненных плоскими гранями. В первом из них в объеме кристалла выделяются точки, символизирующие центры частей кристалла с объемами разной величины, на которые разбит кристалл. Они (точки) заменяют в расчетах части реального кристалла. Для каждого отражения рассчитываются длины путей рентгеновских лучей внутри кристалла через любую такую точку. Интеграл в (6.1.1) заменяется суммой по всем точкам. Этот метод известен под названием численного метода Бьюзинга—Леви [90].

Во втором методе объем кристалла разбивается на вспомогательные полиэдры специальной формы, а объем каждого вспомогательного полиэдра делится на тетраэдры. Для каждого тетраэдра вычисляется фактор пропускания, факторы пропускания всех тетраэдров складываются вместе, давая в итоге искомый фактор пропускания для целого кристалла. Форма и количество вспомогательных полиэдров зависят от ориентации кристалла по отно-

шению к падающему и отраженному рентгеновским лучам (следовательно, от угла отражения), а также от размеров и количества граней кристалла. Для каждого рефлекса объем кристалла разбивается на вспомогательные полиэдры. Этот метод получил название аналитического метода Меленаера — Томпа [91].

Как видно из кратких характеристик обоих методов, в любом из них нужно точно измерить и представить в численном виде форму кристалла. Это одна из наиболее трудных операций, особенно для плохо ограненных кристаллов. Обычно кристаллы фотографируют через микроскоп в нескольких разных ориентациях. Фотографии тщательно измеряют и по результатам измерений и расчетов определяют координаты вершин кристаллического полиэдра в прямоугольной системе координат. Начало координат, как правило, располагают внутри полиэдра, что помогает увеличить точность измерений для кристаллов с центросимметричной гранкой. По координатам вершин рассчитывают уравнения граней и ребер. Эта операция входит в программу расчета фактора поглощения на ЭВМ.

С помощью ЭВМ могут быть реализованы как аналитический, так и численный методы расчета факторов пропускания. Объем расчетов столь велик, что учет факторов пропускания кристалла средней сложности на ЭВМ среднего класса занимает 1—2 ч.

**Метод численного интегрирования Бьюзинга-Леви.** Для описания формы кристалла в виде, пригодном для ввода в ЭВМ, используется ортогональная система координат вне зависимости от сингонии кристалла. В самом общем случае — триклинной сингонии — ось  $X$  ортогональной системы координат совпадает с осью  $a$  кристалла, ось  $Y$  — с осью  $b^*$  кристалла, а ось  $Z$  не совпадает ни с одним кристаллографическим направлением. Такая система координат с правой связкой осей кратко обозначается  $ab^*c'$ . Ортогональная система координат упрощает расчеты, а также определение линейных и угловых размеров кристалла.

По координатам вершин кристаллического полиэдра, заданным в ортогональной системе, рассчитываются уравнения всех граней кристалла в виде неравенства:

$$a_s x + b_s y + c_s z - d_s \geq 0, \quad (6.3.1)$$

где  $s=0, 1, 2, \dots, n$  — номер грани;  $a_s, b_s, c_s$  — направляющие косинусы нормали к  $s$ -й грани. Коэффициенты уравнения (6.3.1) выбираются так, что все неравенства удовлетворяются одновременно при условии, что начало координат лежит внутри или на поверхности кристалла.

Индексы каждой грани заданного таким способом кристалла останутся без изменения только в том случае, если сингония кристалла является ромбической, тетрагональной или кубической, так как кристаллографическая система координат ортогональная. Для кристаллов низших сингоний, а также гексагональной и ромбоэдрической индексы граней и всех отражающих плоскостей изменяются по величине, а в некоторых случаях и по знаку, причем

индексы могут быть дробными числами. Поэтому одна из начальных операций программы вычисления фактора поглощения состоит в преобразовании кристаллографических индексов отражений  $hkl$  в машинные индексы  $HKL$  в ортогональной системе при помощи матрицы преобразования индексов.

Суть метода численного интегрирования заключается в том, что кристалл разбивается на элементарные объемы и последние заменяются точкой в центре объема. Для рентгеновских лучей, проходящих через эти точки и претерпевающих в них отражение, рассчитываются длины путей  $(R_1 + R_2)_i = R_i$ , которые затем могут использоваться при расчетах фактора пропускания:

$$A \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \exp(-\mu R_i), \quad (6.3.2)$$

где  $M$  — количество точек, по которым проводится суммирование. Чем меньше элементарные объемы (чем больше точек), тем с большей точностью суммирование заменяет интегрирование. Однако с ростом величины  $M$  увеличивается объем вычислений, поэтому важно найти такой прием, который повышал бы точность расчетов без увеличения и объема вычислений.

В принципе метод определения фактора пропускания посредством разбиения объема кристалла на элементарные объемы не нов. Его, например, использовал Олбрехт [92], правда, для расчета факторов поглощения отражений нулевой слоевой линии. Олбрехт делил кристалл на равные объемы, и точки, следовательно, располагались на равных расстояниях друг от друга. Бьюзинг и Леви применили для интегрирования численный метод Гаусса. Для одномерного варианта метод аппроксимирует интеграл взвешенной суммой  $m$  слагаемых

$$\int_a^b g(x) dx \approx (b-a) \sum_{i=1}^m p_i g(x_i), \quad (6.3.3)$$

где  $x_i = a + (b-a)u_i$ ;  $u_i$  и  $p_i$  — дробные константы, зависящие от  $m$ , значения которых имеются в математических таблицах [93]. Величины  $u_i$  определяют точки  $x_i$ , по которым оценивается значение интеграла, а  $p_i$  — это относительные веса членов суммы.

Для тройной суммы уравнение (6.3.3) превращается в следующее:

$$\int_a^b dx \int_{c(x)}^{d(x)} dy \int_{e(x,y)}^{f(x,y)} g(x, y, z) dz \approx \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m (b-a) [d(x_i) - c(x_i)] \times \\ \times [f(x_i, y_j) - e(x_i, y_j)] p_i p_j p_k g(x_i, y_j, z_k), \quad (6.3.4)$$

где

$$x_i = a + (b-a)u_i,$$

$$y_j = c(x_i) + [d(x_i) - c(x_i)] u_j, \quad (6.3.5)$$

$$z_k = e(x_i, y_j) + [f(x_i, y_j) - e(x_i, y_j)] u_k.$$

Проблема нахождения фактора пропускания тогда сводится к определению пределов интегрирования  $a$ ,  $b$ ,  $c(x_i)$ ,  $d(x_i)$ ,  $e(x_i, y_j)$ ,  $f(x_i, y_j)$  и оценке

$$g(x_i, y_j, z_k) = \frac{1}{V_{кр}} \exp(-\mu R_{ijk}), \quad (6.3.6)$$

где  $R_{ijk}$  — путь, проходимый первичным рентгеновским лучом до точки  $i$ ,  $j$ ,  $k$  и отраженным лучом от этой точки до выхода из кристалла. Выбор числа  $m$  зависит от поглощающей способности вещества и размеров кристалла, но, как показала практика, в среднем  $m=8$  (количество точек  $8^3=512$ ).

Точки по методу Гаусса (гауссовские точки) распределяются на прямой не равномерно, а ближе друг к другу на краях отрезка, который разбивается на  $m$  точек, и реже в середине. В выпуклом полиэдре точки концентрируются у поверхности полиэдра, но весовые множители  $p_i$  в (6.3.3) тем больше, чем глубже внутри кристалла находится точка. Это позволяет сократить объем вычислений приблизительно в восемь раз по сравнению с методом Олбрехта.

Пределы интегрирования по оси  $X$  определяются путем перебора координат  $x$  всех вершин полиэдра: наименьшее и наибольшее значения  $x$  принимаются за  $a$  и  $b$  соответственно, и на отрезке  $(b-a)$  расставляются  $m$  гауссовых точек (включая концы отрезка). Через эти точки проводятся прямые, параллельные оси  $Y$ , до пересечения с гранями кристалла, и координаты  $y$  точек пересечений принимаются за  $c(x_i)$  и  $d(x_i)$ . На каждом из  $m$  отрезков  $d(x_i) - c(x_i)$  вновь расставляются по  $m$  гауссовских точек  $y_j$  ( $j = \text{от } 1 \text{ до } m$ ). В результате в координатной плоскости появляются  $m^2$  точек с координатами  $x_i, y_j$ . Наконец, через  $m^2$  точек, лежащих в сечении  $XU$  кристалла, проводятся прямые, параллельные оси  $Z$ , до пересечения с гранями кристалла. Координаты  $z$  этих пересечений принимаются за пределы суммирования величин  $e(x_i, y_j)$  и  $f(x_i, y_j)$  в (6.3.4). Отрезки  $f(x_i, y_j) - e(x_i, y_j)$  вновь делятся на отрезки неравной длины гауссовскими точками.

В самом общем случае прямые линии, проведенные параллельно осям координат, пересекают все плоскости, описывающие грани полиэдра. Поэтому при расчетах получается такое количество точек пересечения, которое равно количеству граней, однако из всех точек выбираются только те две нужные точки, которые удовлетворяют системе неравенств (6.3.1).

Координаты всех полученных  $m^3$  точек запоминаются и последовательно для каждой из них рассчитываются длины путей падающего и отраженного лучей внутри кристалла.

С этой целью для каждого  $HKL$  (определяющего ориентацию кристалла по отношению к первичному и отраженному лучам, а также угол отражения  $\theta$ ) рассчитываются направляющие косину-

сы  $E_0, E_1, E_2$  для падающего и  $E_3, E_4, E_5$  для отраженного лучей по отношению к осям координат  $XYZ$ .

Затем для всех граней кристалла вычисляются косинусы углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (рис. 53), образуемых с нормалью к каждой грани падающим и отраженным лучами.

Грани с отрицательными косинусами исключаются из дальнейшего рассмотрения. При этом за положительное направление нормали к грани принимается направление наружу кристалла. Отри-

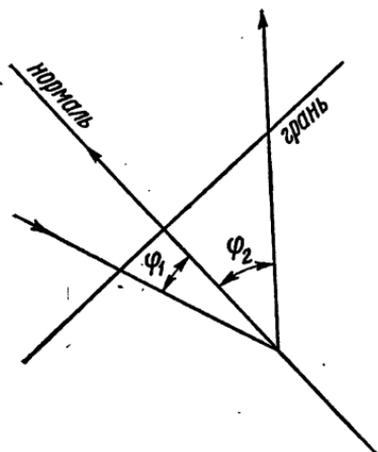


Рис. 53. Обозначение углов, образуемых падающим и отраженным лучами с нормалью к грани кристалла

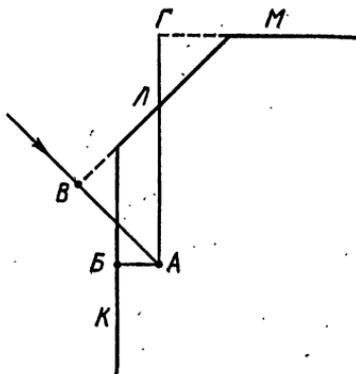


Рис. 54. Минимальное расстояние  $R_1^K$  соответствует пересечению падающего луча с реальной гранью  $K(AB=R_1^K < < AB=R_1^N < AG=R_1^M)$

цательный знак косинуса означает, что  $\pi/2 < |\varphi| < \pi$ . Для падающего луча из этого следует, что луч падает на грань изнутри кристалла, т. е. искомую грань, через которую луч вошел в кристалл, этот луч уже прошел. Поэтому грань, для которой  $\cos \varphi_1 < 1$ , не представляет интереса. Для отраженного луча тупой угол  $\varphi_2$  означает, что отраженный в рассматриваемой точке луч удаляется от грани, для которой этот угол  $\varphi_2$  рассчитан, и пересечь ее не сможет. Таким образом, находятся две группы граней с  $\cos \varphi_i > 0$ , через одну грань луч может входить, а через другую выходить из кристалла.

Для того чтобы найти, сквозь какую именно грань луч входит, рассматривают кратчайшие расстояния (по нормали) от выбранной гауссовской точки до всех граней, выделенных ранее в группу, через которые луч может в принципе входить в кристалл. Затем по этим значениям и  $\cos \varphi_1$  находят длины пути луча от точек пересечения луча с гранями до гауссовской точки. Наименьшая из них будет указывать на ту грань, сквозь которую луч, проходящий через рассматриваемую точку, вошел в кристалл. Это происходит потому, что только минимальное расстояние  $R_1^K$  соответствует пересечению с реальной гранью  $K$  (рис. 54), а расстояния  $R_1^N$  и

$R_1^M$  — пересечению луча с продолжениями граней  $L$  и  $M$ . Для нахождения расстояния  $R_2$ , проходимого лучом в кристалле после отражения в рассматриваемой точке, выполняют аналогичные операции, используя при этом  $\cos \varphi_2$ .

По найденным значениям  $R_1$  и  $R_2$  определяются  $\exp[\mu(R_1 + R_2)]$  для каждой гауссовской точки и эти результаты суммируются по всем гауссовским точкам. Затем все операции повторяются для следующего  $HKL$ .

Метод Гаусса позволяет сократить количество точек, для которых рассчитываются длины путей  $R_i = (R_1 + R_2)_i$  рентгеновских лучей в кристаллах, но есть метод, не требующий расчетов расстояний  $R_i$  вовсе.

**Аналитический метод Меленаера—Томпа.** Хендершот [94] в поисках способа сокращения объема вычислительной работы при нахождении фактора пропускания обратил внимание на важные свойства многоугольников, получаемых при разбиении сечения кристалла падающими и отраженными рентгеновскими лучами, проходящими через углы сечения кристалла. Поясним это на простейшем примере.

Допустим, что методом качания (вращения) исследуется структура кристалла, имеющего форму сильно вытянутой призмы, причем ось вращения совпадает с длинной осью призмы. Для определенности рассмотрим только нулевой слой обратной решетки. Падающий и отраженные лучи перпендикулярны оси вращения

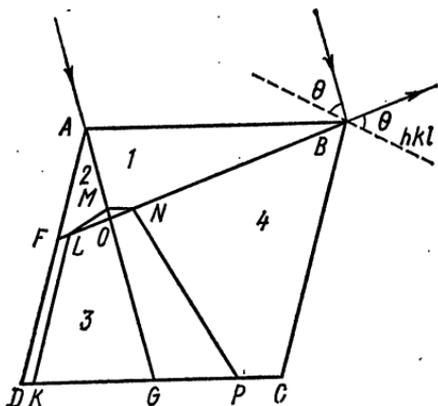


Рис. 55. Разбиение сечения кристалла на вспомогательные многоугольники Хендершота—Хоуэллса

кристалла для всех отражений, а кристалл имеет постоянное сечение в любой точке вдоль оси. На рис. 55 изображено такое сечение, а также падающий и отраженный лучи для некоторого угла отражения  $\theta$ . Рентгеновские лучи «освещают» две стороны сечения кристалла  $AB$  и  $AD$ . Две другие стороны  $CD$  и  $CB$  находятся «в тени»<sup>1</sup>. Из всего бесконечно большого количества лучей, которые можно выделить в потоке рентгеновского излучения, омывающего кристалл, оставим на рисунке только тот, который проходит через пересечение двух освещенных граней, т. е. через вершину  $A$ . Точку пересечения этого луча с противоположащей теневой стороной сечения кристалла обозначим через  $G$ . Если посмотреть теперь на сечение кристалла навстречу отраженным лучам, то будут видны только две стороны  $BA$  и  $BC$ . Если бы рентгеновский луч пошел в

<sup>1</sup> Представления об «освещенных» рентгеновскими лучами и «теневых» фрагментах кристаллов являются условными, но широко распространенными в литературе, посвященной этому методу определения факторов пропускания.

обратном направлении — не от  $A$  через  $O$  к  $B$ , а от  $B$  через  $O$  к  $A$ , тогда освещенными сторонами сечения стали бы  $BA$  и  $BC$ . Через точку их пересечения — вершину  $B$  — проведем до пересечения с  $AD$  линию, совпадающую с направлением рентгеновского луча. Падающий луч  $AG$  и отраженный луч  $FB$  пересекаются в точке  $O$  и делят сечение кристалла на два треугольника и два четырехугольника.

Первой важной особенностью любого из этих многоугольников, назовем их вспомогательными (но не сечения кристаллов в целом!), является то, что весь поток рентгеновского излучения попадает во вспомогательный многоугольник только через одну сторону сечения кристалла, поток отраженного рентгеновского излучения покидает многоугольник также только через одну сторону сечения: либо ту, сквозь которую рентгеновское излучение проникло во вспомогательный многоугольник, либо какую-нибудь другую. На рис. 55 в треугольник 1 рентгеновские лучи входят и выходят через сторону  $AB$ , в треугольник 2 лучи входят через часть  $AF$  стороны  $AD$ , а покидают через сторону  $AB$ ; в четырехугольник 3 лучи проникают через стороны сечения  $AD$ , а выходят через  $BC$ ; и наконец, в четырехугольник 4 лучи входят через  $AB$ , а выходят через  $BC$ . Приведенные обозначения многоугольников 1—4 будут использованы на рис. 56 и 57.

Вторая особенность вспомогательных многоугольников заключается в том, что в каждом из них можно выделить такую прямую линию, все точки которой, рассеивая пучок параллельных рентгеновских лучей, обладают равными суммами длин путей падающего и отраженного лучей. Возьмем для наглядности треугольник 1 на рис. 55. Проведем параллельно стороне  $AB$  прямую линию до пересечения с лучами  $AG$  и  $FB$ , обозначим ее  $MN$ . Все падающие лучи, пересекающие линию  $MN$ , имеют длину пути  $AM$ . А все лучи, отраженные в точках, лежащих на  $MN$ , имеют длину пути в кристалле  $NB$ . Таким образом, прямая  $MN$  — это геометрическое место точек, обладающих одинаковыми суммами  $(AM+NB)$  длин путей падающих и отраженных лучей. Весь треугольник  $ABO$  можно представить в виде набора линий, параллельных стороне  $AB$ , и каждая линия будет иметь собственное значение суммарной длины пути рентгеновского луча в кристалле. Это облегчает вычисление интеграла типа (6.2.2) для треугольника 1.

Прямые постоянной длины пути рентгеновских лучей в кристалле обязательно должны быть параллельны одной из сторон любого вспомогательного многоугольника. В треугольнике 2 (рис. 56, а), например, луч, попавший в точку  $F$ , отразится и пройдет в кристалле путь  $FB$ , а луч, пришедший в точку  $A$ , пройдет по  $AG$  до точки  $U$  и затем, отразившись, попадет в точку  $W$ . Суммарная длина пути  $(AU+UW)$  равна  $FB$ . Прямая, соединяющая точки  $F$  и  $U$ , является прямой постоянной длины пути рентгеновского луча в кристалле для вспомогательного треугольника 2. При расчете угла наклона прямой  $FU$  к стороне  $AD$  нужно провести через точку  $U$  вспомогательную прямую  $ZY$ , параллельную  $AB$ .

Тогда  $UWBY$  является параллелограммом и  $UW=YB$ , откуда  $FY=AU$ . В треугольнике  $ZAU$ :

$$\frac{ZU}{\sin \varphi_1} = \frac{AU}{\sin [\pi - (\varphi_1 + \varphi_2)]} = \frac{AU}{\sin (\varphi_1 + \varphi_2)}. \quad (6.3.7)$$

В треугольнике  $FZY$ :

$$\frac{ZF}{\sin \varphi_2} = \frac{FY}{\sin (\varphi_1 + \varphi_2)}. \quad (6.3.8)$$

Объединим оба уравнения:

$$\frac{ZF}{ZU} = \frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1}. \quad (6.3.9)$$

В четырехугольнике 3 (см. рис. 55) линия  $KL$  постоянной длины пути луча в кристалле параллельна стороне  $AD$  сечения кристал-

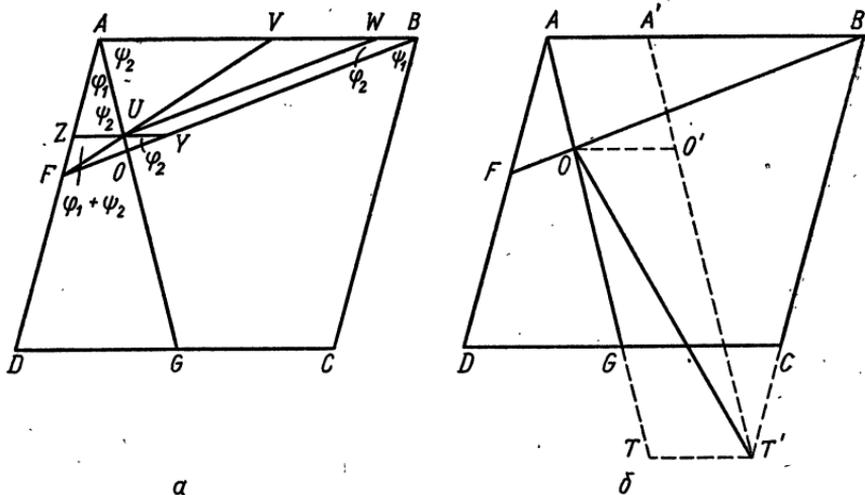


Рис. 56. Определение наклона линии постоянной длины пути луча в кристалле (а — для многоугольника 2, б — для многоугольника 4, рис. 55)

ла. Определение наклона линии постоянной длины пути луча в кристалле для четырехугольника 4 требует дополнительного построения (рис. 56, б). Продолжим линию  $OG$  до тех пор, пока ее длина не станет равной  $OB$  (точка  $T$ ). Из точки  $T$  проведем линию  $TT'$ , параллельную  $AB$ , до пересечения с продолжением линии  $BC$ . Из точки  $T'$  проведем прямую  $T'A'$ , параллельную  $TA$ . И наконец, из точки  $O$  проведем прямую  $OO'$ , параллельную  $AB$ , до пересечения с  $A'T'$ .  $AA'O'O$  и  $OO'T'T$  — параллелограммы, откуда  $T'O' = TO = OB$ , а  $AO = A'O'$ . Следовательно,  $A'T' = AO + OB$ , а значит, прямая соединяющая точки  $O$  и  $T'$ , определяет наклон прямой равной длины пути рентгеновских лучей в кристалле для четырехугольника 4.

Идеи Хендершота развил Хоуэллс [95], и вспомогательные мно-

гоугольники часто называют его именем, хотя более справедливо их называть многоугольниками Хендершота — Хоуэллса.

Меленаер и Томпа распространили принцип Хендершота — Хоуэллса на кристаллы любой формы. Для этого им потребова-

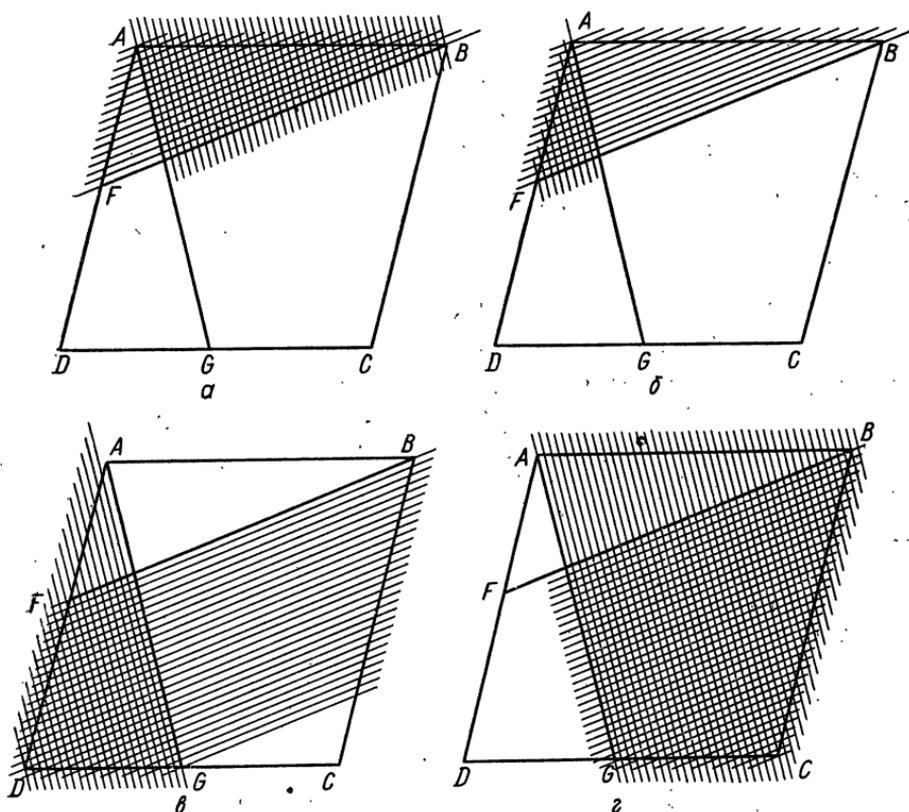


Рис. 57. Разбиение сечения кристалла на вспомогательные многоугольники Хендершота—Хоуэллса с помощью двух источников света

лось решить две задачи. Во-первых, предложить способ разбиения объема кристалла на вспомогательные полиэдры, которые, как и вспомогательные многоугольники в плоском варианте, обладали бы двумя свойствами: рентгеновские лучи входили бы в каждый вспомогательный полиэдр только через одну грань кристалла и покидали бы его тоже только через одну грань кристалла (в некоторых случаях это будет одна и та же грань); каждый вспомогательный полиэдр имел бы плоскости равных длин путей рентгеновского луча внутри кристалла (вместо прямых в плоских многоугольниках). Во-вторых, найти способ вычисления интеграла (6.1.1) по объему вспомогательного полиэдра Хендершота—Хоуэллса.

Способ решения первой задачи можно проиллюстрировать на следующем примере, начав опять с плоского варианта. Представим, что сечение кристалла (рис. 57) освещается в плоскости чер-



Каждый вспомогательный полиэдр Хендершота — Хоуэллса есть пересечение внутри кристалла двух призм. Первой, основанной на одной из граней  $l_1$  с образующими, параллельными направлению падающих лучей, и второй, имеющей в качестве основания одну из граней  $l_2$ , а боковые грани которой располагаются вдоль отраженных лучей. Так как в нашем примере имеются три грани  $l_1$  (они пересекаются в точке  $E$ ) и три грани  $l_2$  (они пересекаются в точке  $F$ ), то должно быть девять полиэдров Хендершота — Хоуэллса; один из них вырожден в прямую  $EF$ , совпадающую с ребром кристалла. Все полиэдры Хендершота — Хоуэллса для данного случая приведены в табл. 10 (буквами обозначены вершины полиэдров), здесь же указаны грани кристалла, являющиеся основаниями тех призм, в результате пересечения которых образуются вспомогательные полиэдры Хендершота — Хоуэллса.

Вершины вспомогательных полиэдров Хендершота — Хоуэллса — это вершины кристалла и точки четырех различных типов. Во-первых, точки  $X$  и  $U$ , в которых лучи, входящие в кристалл через точки пересечения троек граней  $l_1$  и  $l_2$  ( $E$  и  $F$ ), проходят сквозь противоположные грани кристалла  $s_1$  и  $s_2$ . Во-вторых, точки  $T$  и  $S$ , в которых луч, входящий через точки  $E$  и  $F$ , пересекает плоскость, образуемую тенью от ребра кристалла, лежащего на пересечении граней  $l$  другого направления соответственно  $BF$  и  $EH$ . В-третьих, точки, в которых плоскости, образуемые тенью от ребра  $l$ , режут противоположное ребро  $s$ , такие, как  $Y$  (пересечение плоскости, проходящей через  $EX$  и  $EF$ , с ребром  $BC$ ),  $Z$  (плоскость, проходящая через  $EX$  и  $EH$ , пересекает ребро  $CD$ ),  $V$  (плоскость, включающая прямые  $FU$  и  $BF$ , пересекает ребро  $AD$ ),  $W$  (плоскость, проходящая через  $FU$  и  $FG$ , пересекает ребро  $DH$ ). В-четвертых, точки, в которых пересекаются проекции ребер  $l_1$  и ребер  $l_2$  на одну и ту же плоскость, обозначаемую один раз  $s_1$ , а другой —  $s_2$ : точки  $P$  (пересечение  $HZ$  и  $GW$ ) и  $Q$  (пересечение  $AH$  и  $BV$ ).

Вторая задача, которую решили Меленаер и Томпа, — это вычисление фактора пропускания для полиэдра Хендершота — Хоуэллса. Как любой плоский многоугольник можно разбить без пропусков его площади на конечное число треугольников, так же и любой выпуклый полиэдр можно разделить на конечное число тетраэдров, причем их суммарный объем будет равняться объему полиэдра. Все вспомогательные полиэдры Хендершота — Хоуэллса разбиваются на тетраэдры. Эта операция необходима потому, что для каждого тетраэдра можно аналитически определить фактор пропускания (отсюда название метода — аналитический). Сумма факторов пропускания отдельных тетраэдров равна фактору пропускания всего кристалла.

Так как каждый тетраэдр является частью вспомогательного полиэдра Хендершота — Хоуэллса, все тетраэдры можно представить в виде пакетов плоских слоев с постоянной длиной пути рентгеновского луча внутри кристалла для всех точек каждого слоя, причем при вычислении интеграла типа (6.1.1) для тетраэдра не

имеет значения, как ориентированы эти слои относительно его ребер. Так представить тетраэдры необходимо для того, чтобы перенести на любой из них свойство полиэдров Хендершота — Хоуэллса, согласно которому на протяжении всего объема такого полиэдра общая длина пути рентгеновского луча  $R_i = (R_1 + R_2)_i$  внутри кристалла для каждого элементарного объема  $dv_i$  есть линейная функция координат объема  $dv_i$ . Вследствие этого

$$\mu R_i = g = px + qy + rz + s, \quad (6.3.10)$$

где  $x, y, z$  — координаты элементарного объема  $dv_i$  в некоторой ортогональной или косоугольной системе координат;  $p, q, r, s$  — коэффициенты плоскости.

Выберем одну из вершин тетраэдра за начало координат, а три ребра, проходящие через эту вершину, за оси координат  $X, Y, Z$ . Тогда тетраэдр будет ограничен тремя координатными плоскостями, а четвертая грань тетраэдра описываться уравнением

$$\frac{x}{u} + \frac{y}{v} + \frac{z}{w} = 1, \quad (6.3.11)$$

если остальные три вершины тетраэдра имеют координаты  $(u, 0, 0), (0, v, 0)$  и  $(0, 0, w)$ . Будем также считать, что

$$dv = dx dy dz. \quad (6.3.12)$$

Объединяя уравнения (6.3.10) — (6.3.12) с (6.1.1), получаем для тетраэдра:

$$V_T A_T = \int_{V_T} \exp(-\mu R_i) dv = \exp(-s) \int_0^u \int_0^{v(1-x/u)} \int_0^{w(1-x/u-y/v)} \exp(-rz) dz \times \\ \times \exp(-qy) dy \exp(-px) dx, \quad (6.3.13)$$

где  $V_T$  — объем;  $A_T$  — фактор пропускания тетраэдра.

Результат интегрирования выражается через  $u, v, w, p, q, r, s$  и после преобразований, здесь опущенных, получается выражение:

$$A_T = 6V_T \exp(-g_1) \{ [h(a) - h(a+b)]/b(b+c) - \\ - [h(a+b) - h(a+b+c)]/c(b+c) \}, \quad (6.3.14)$$

где  $h(\alpha) = [1 - \exp(-\alpha)]/\alpha$ ,  $a = g_2 - g_1$ ;  $b = g_3 - g_2$ ;  $c = g_4 - g_3$ ;  $g_1 = s$ ;  $g_2 = pu + s$ ;  $g_3 = gv + s$ ;  $g_4 = rw + s$ , т. е.  $g_i$  — это  $\mu R_i$  для вершин тетраэдра, причем вершины перенумерованы так:  $g_1 < g_2 < g_3 < g_4$ , что необходимо для вычисления  $A_T$  по (6.3.14) в тех случаях, когда отдельные  $g_i$  равны между собой. Коэффициент 6 в (6.3.14) появляется потому, что в (6.3.12) элементарный объем  $dv$  взят в виде параллелепипеда, объем которого в шесть раз превосходит объем элементарного тетраэдра.

Таким образом, для вычисления фактора поглощения одного отражения необходимо разделить кристалл на полиэдры Хендершота — Хоуэллса, затем подразделить каждый из них на тетра-

эдры, вычислить  $A_T$  и, наконец, просуммировать полученные значения.

Сопоставляя аналитический метод Меленаера—Томпа и метод численного интегрирования Бьюзинга и Леви, нужно отметить, что аналитический метод существенно точнее.

Если в объеме кристалла выделяется  $8^3=512$  точек, то точность метода Бьюзинга—Леви составляет 0,2% при величине пропускания лучей кристалла 50—62%. Точность аналитического метода на порядок выше — 0,02%. Ее можно достичь и методом численного интегрирования, если взять достаточно большое количество точек, однако затраты времени могут оказаться чрезмерно большими.

Так, например, для кристалла  $YFeO_3$  [96] были вычислены три набора факторов поглощения методом численного интегрирования с выделением  $12 \times 12 \times 32$ ,  $24 \times 24 \times 32$  и  $32 \times 32 \times 32$  гауссовских точек и обнаружено, что результаты постепенно приближаются к результатам аналитического метода. Но для каждого отражения в третьем наборе нужно просуммировать результаты расчетов  $\exp(-\mu R_{ijk})$  по 32 768 точкам!

Для сильно поглощающих веществ факторы поглощения, вычисленные по методу Бьюзинга—Леви, приближаются к вычисленным аналитическим методом с ростом количества гауссовских точек медленно, сходимость иногда зависит от выбора осей координат, а в отдельных случаях получаются ошибочные результаты.

Наряду с расчетными методами в настоящее время особенно активно разрабатываются экспериментальные методы определения факторов пропускания [7], однако в этом пособии они рассматриваться не будут, так как требуют специального описания условий эксперимента и устройства дифрактометров, что находится за рамками теории дифракции.

## Тема 7

### Явление первичной и вторичной экстинкций в кристалле

#### Краткое содержание темы

Экстинкция, характеризующая уменьшение интенсивности рентгеновского луча в условиях дифракции за счет взаимодействия первичного и дифрагированного излучений по мере их распространения в кристалле, не учитывается в рамках кинематической теории. Поэтому измеренная интенсивность отражения  $E_{\text{изм}}$  оказывается в  $y$  раз меньше, чем предсказывает кинематическая теория:  $E_{\text{изм}}(\mathbf{H}) = E_{\text{к}}(\mathbf{H})y(\mathbf{H})$  ( $0 \leq y \leq 1$ ). Учет экстинкционного фактора  $y(\mathbf{H})$  в большинстве случаев является обязательным. В данной теме разбираются два формализма (Захариасена и Беккера—Коппенса), позволяющие из дифракционных данных вычислить фактор  $y(\mathbf{H})$  на этапе уточнения структурных параметров с помощью МНК. Для идеально мозаичных кристаллов в случае вторичной экстинкции Захариасеном было получено следующее выражение для экстинкционного фактора:  $y = (1 + 2\bar{x})^{-1/2}$ , где  $\bar{x}$  — зависит от рассеивающей способности единичного объема кристалла  $Q$ , средней длины пути лучей в кристалле  $\bar{T}$  и величины  $\alpha'$ , содержащей информацию о радиусе сферического блока  $r$  и параметре мозаичного распределения  $g$  вероятностного закона Гаусса:  $\bar{x} = \frac{2}{3} Q\alpha'\bar{T}$ ,  $\alpha' = \frac{3}{2} \frac{r}{\lambda} \frac{1}{\sqrt{1 + [r/(\lambda g)]^2}}$ . В формализме Беккера—Коппенса для фактора  $y_s$  в случае вторичной экстинкции выражение усложняется и включает в себя дополнительную зависимость от угла  $\theta$ :

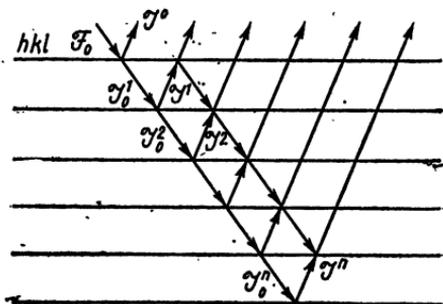
$$y_s = \left[ 1 + 2X + \frac{A_{G,L}(\theta) X^2}{1 + B_{G,L}(\theta) X} \right]^{-1/2}$$

где  $X = \frac{2}{3} Q\alpha_{G,L}\bar{T}$ ; параметр  $\alpha_{G,L}$  содержит информацию о радиусе сферического блока  $r$  и параметре мозаичного распределения  $g$  для вероятностных законов Гаусса ( $G$ ) и Лоренца ( $L$ ).  $A_{G,L}$  и  $B_{G,L}$  — табулированные величины. Отличия также содержатся и в выражениях для фактора  $y_p$  в случае первичной экстинкции. Эти обстоятельства приводят к тому, что совпадение результатов в рамках рассмотренных формализмов имеет место лишь при небольших величинах экстинкционного ослабления ( $y_s \geq 0,7$ ). При изучении электронного строения формализм Беккера—Коппенса представляется предпочтительным. В рамках этой теории проведено также и рассмотрение анизотропной экстинкции

для кристаллов несферической формы. Количество уточняемых параметров при этом в общем случае увеличивается до двенадцати.

## § 1. Общее рассмотрение

В предыдущих темах при описании дифракции рентгеновских лучей взаимодействие падающего и дифрагированного лучей не учитывалось и считалось, что их интенсивность остается постоянной на всем пути прохождения в кристалле, если эффекты поглощения пренебрежительно малы. Ясно, что эти допущения можно принять лишь при определенных условиях, а именно: когда размеры кристалла так незначительны, что уменьшением интенсивностей рентгеновских лучей при прохождении их через кристалл как вследствие прямого поглощения, так и вследствие взаимодействия падающего и дифрагированных лучей можно пренебречь. В случае больших кристаллов первичный пучок, проходя через кристалл, испытывает обычное поглощение, характеризуемое линейным коэффициентом ослабления, кроме того,



если кристалл находится в отражающем положении под брэгговским углом (углом, удовлетворяющим уравнению Вульфа — Брэгга) к первичному пучку, то отраженные от атомных плоскостей лучи попадают на лежащие выше атомные плоскости тоже под брэгговским углом и поэтому испытывают повторное отражение (рис. 59). Вторично отраженная волна отстает по фазе от первичной на  $\pi$ , так как при каждом отражении фаза изменяется на  $\pi/2$ . В результате этого интенсивность падающего пучка  $\mathcal{F}_0$  по мере прохождения через каждую отражающую плоскость уменьшается до  $\mathcal{F}_0^1, \mathcal{F}_0^2, \dots$  и т. д. В связи с этим также происходит и уменьшение интенсивности дифрагированных лучей  $\mathcal{F}^1, \mathcal{F}^2, \dots$ .

Таким образом, по сравнению с результатами вычислений по кинематической теории для идеальных кристаллов больших размеров измеренные интенсивности некоторых отражений должны быть меньше теоретических. Из общих соображений ясно, что уменьшение интенсивности разное для разных плоскостей  $hkl$ , т. е. есть функция угла  $\theta$ . Это явление ослабления интенсивностей дифрагированных пучков за счет рассмотренных выше особенностей распространения рентгеновских лучей в кристаллах получило название экстинкции.

Различают первичную и вторичную экстинкции. Первичная экстинкция связана с кристаллами, имеющими идеальное строение, т. е. когда кристалл представляет собой строгое чередование параллельных отражающих плоскостей во всем объеме. Именно этот тип экстинкции и был рассмотрен выше. Вторичная экстинкция реализуется в идеально мозаичных кристаллах, т. е. в таких, которые состоят из отдельных, малых по размеру ( $\sim 10^{-5}$  —  $10^{-4}$  см) идеальных блоков, разориентированных друг относительно друга на доли градуса. Большинство кристаллов, как минералов, так и выращенных искусственно, принадлежит к этому типу идеально мозаичных кристаллов.

Сущность явления вторичной экстинкции в основном аналогична первичной экстинкции и также связана с ослаблением интенсивности дифрагированного пучка, но в отличие от последней зависит от вероятности встретить на своем пути другие блоки кристалла, находящиеся в той же ориентации, что и «первый» отражающий (рис. 60). Действительно, если ориентация кристалла такова, что, скажем, «первый» блок находится в отражающем положении, то часть интенсивности первичного пучка  $\mathcal{I}_0^1$  переходит в интенсивность дифрагированного пучка  $\mathcal{I}^1$  и далее по пути следования в кристалле она будет меньше, чем  $\mathcal{I}_0^1$ , если же на пути первичного луча окажется «второй» блок такой же ориентации, что и «первый», то будет происходить дальнейшее уменьшение интенсивности первичного, а следовательно, и результирующей интенсивности дифрагированных пучков.

Рис. 60. Вторичная экстинкция в идеально мозаичном кристалле. Ослабление интенсивностей лучей по мере прохождения в кристалле зависит от вероятности встретить блоки одной и той же ориентации. Отдельный блок предполагается таким малым, что потери интенсивности в нем не происходит. Разориентация отдельных блоков дана не в масштабе. Горизонтальная линия представляет собой входную поверхность кристалла

В свою очередь, если дифрагированная волна на пути встречается блоки этой же ориентации, то происходит дальнейшее уменьшение интенсивностей как дифрагированного луча вследствие отражения от этого блока, так и первичного, поскольку разность фаз между падающим на кристалл пучком и отраженным от этого блока составляет  $\pi$ . И вообще, чем больше вероятность нахождения отдельных отражающих блоков в одной и той же ориентации по отношению к падающему лучу, тем сильнее выражен эффект вторичной экстинкции для данного отражения. Таким образом, для идеально мозаичных кристаллов, используемых в рентгеноструктурном анализе, строго говоря, необходимо учитывать эффекты как первичной, так и вторичной экстинкций. Последние, как ясно из их сущности, зависят от конкретного кристалла, и поэтому соотношения между ними могут лежать в довольно широких пределах. Следовательно, достоверное срав-

нение экспериментальных интенсивностей с результатами кинематической теории, используемой в рентгеноструктурном анализе, возможно лишь в том случае, когда в теоретические выражения интегральной интенсивности введены экстинкционные поправки.

Впервые эту задачу пытался решить Дарвин еще в 1914 г. [97]. Однако полученные им выражения носили лишь приближенный характер. Более строго этот вопрос был рассмотрен Захариасеном в 1967 г. [98]. В дальнейшем разными исследователями предпринимались попытки улучшить результаты, полученные Захариасеном. Можно полагать, что наиболее успешно решение этой задачи было выполнено Беккером и Коппенсом в 1974 г. [99]. В настоящее время оба формализма, как Захариасена, так и Беккера—Коппенса, используются при исследованиях распределения электронной плотности в кристаллах, поэтому в последующих разделах они будут подробно рассмотрены, а также будут проанализированы основные отличия между ними с точки зрения их влияния на структурные параметры.

## § 2. Формализм Захариасена

**Первичная экстинкция в идеальных кристаллах.** Запишем интегральную интенсивность брэгговского дифрагированного пучка  $E_k$  в рамках кинематической теории в виде

$$E_k = \mathcal{F}_0 Q V_{кр} A(\mu, \theta), \quad (7.2.1)$$

где  $\mathcal{F}_0$  — интенсивность падающего на кристалл луча;  $V_{кр}$  — объем кристалла;  $A(\mu, \theta)$  — фактор пропускания рентгеновских лучей;

$$Q = \left( \frac{e^2 K^2}{mc^2 V} \right)^2 |F|^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \quad (7.2.2)^1$$

( $K$  — поляризационный множитель, равный 1 или  $\cos 2\theta$ , для перпендикулярной или параллельной компонент поляризации соответственно, см. § 1 первой темы);  $V$  — объем элементарной ячейки кристалла (остальные обозначения такие же, как в первой теме).

Подчеркнем еще раз, что выражение (7.2.1) не учитывает взаимодействие падающего и дифрагированного пучков между собой, и поэтому вычисленное значение  $E_k$  может оказаться завышенным по сравнению с измеренным экспериментально  $E_{изм}^2$ . Для правомерности сравнения теоретических и экспериментальных величин в выражение (7.2.1) необходимо ввести экстинкци-

<sup>1</sup> Величину  $Q$ , задаваемую уравнением (7.2.2), не следует путать с модулем вектора  $|Q| = Q$  (см. четвертую тему).

<sup>2</sup> Предполагается, что интегральные интенсивности  $E_{изм}$  скорректированы с учетом поправки на ТДР.

онный фактор  $y = y(\theta)$ . Его вводят в следующем виде:

$$E_{\text{изм}} = E_{\text{к}} y. \quad (7.2.3)$$

Из выражения (7.2.3) следует, что экстинкционный фактор находится в пределах  $0 \leq y \leq 1$ . Для дальнейшего изложения введем величину  $\sigma = \sigma(\varepsilon_1)$ , определяющую сечение дифракционного рассеяния луча с интенсивностью  $P_{\text{к}}(\varepsilon_1)$  в кинематическом приближении в данном направлении (характеризуемым углом  $\varepsilon_1$ ) и отнесенную к единице объема кристалла  $V_{\text{кр}}$  и единице интенсивности падающего на кристалл пучка  $\mathcal{F}_0$ . Итак, по определению

$$\sigma(\varepsilon_1) = \mathcal{F}_0^{-1} V_{\text{кр}}^{-1} P_{\text{к}}(\varepsilon_1). \quad (7.2.4)$$

Величина  $\varepsilon_1$  характеризует узкий угловой интервал, в котором интенсивность  $P_{\text{к}}(\varepsilon_1)$  отлична от нуля. Максимальное значение  $P_{\text{к}}(\varepsilon_1)$ , а следовательно, и  $\sigma(\varepsilon_1)$  имеет место при выполнении уравнения Вульфа—Брэгга. Для точного вычисления экстинкционного фактора  $y$  необходимо учесть взаимодействия, о которых сказано выше. Захариасен использует систему дифференциальных уравнений, описывающую изменение интенсивностей падающего ( $\mathcal{F}_0$ ) и дифрагированного ( $\mathcal{J}$ ) лучей по мере их распространения в кристалле:

$$\frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial t_1} = -\sigma \mathcal{F}_0 + \sigma \mathcal{J}, \quad (7.2.5)$$

$$\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial t_2} = -\sigma \mathcal{J} + \sigma \mathcal{F}_0;$$

первое уравнение характеризует уменьшение интенсивности первичного пучка, а второе — дифрагированного пучка за счет процессов, описанных в § 1 этой темы.

В выражении (7.2.5) переменные  $t_1$  и  $t_2$  определяют положение рассеивающего элемента объема кристалла  $dv$  относительно направлений падающего и дифрагированного лучей (рис. 61)<sup>1</sup>. Этот рисунок определяет и граничные условия системы дифференциальных уравнений (7.2.5):

$$\mathcal{J}_0 = \mathcal{F}_0 \text{ при } t_1 = 0, \quad (7.2.6)$$

$$\mathcal{J} = 0 \text{ при } t_2 = 0.$$

Если ввести (7.2.5) в рамки кинематической теории, то это позволит избежать наиболее очевидного недостатка последней — игнорирования закона сохранения интенсивности. Действительно, складывая оба уравнения системы (7.2.5), получаем соотношение

$$\frac{\partial \mathcal{F}_0}{\partial t_1} = -\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial t_2}, \quad (7.2.7)$$

<sup>1</sup> В этой главе в соответствии с оригинальными работами для обозначения направлений первичного и дифрагированного лучей используются обозначения  $u_0$  и  $u$ , а не  $s_0$  и  $s$ , как в других темах.

которое можно трактовать как сохранение общей интенсивности рентгеновского излучения, распространяющегося в кристалле<sup>1</sup>, что является физически необходимым. В нулевом приближении можно считать

$$\frac{\partial \mathcal{I}_0}{\partial t_1} \approx 0, \quad \frac{\partial \sigma \mathcal{I}}{\partial t_2} \approx \sigma \mathcal{I}_0. \quad (7.2.8)$$

Из (7.2.8) имеем

$$\mathcal{I}_0 \approx \text{const} = \mathcal{F}_0, \\ P(\varepsilon_1) = \int \frac{\partial \sigma \mathcal{I}}{\partial t_2} dv \approx \sigma(\varepsilon_1) \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}}. \quad (7.2.9)$$

Поскольку интегральная интенсивность дифрагированного пучка, регистрируемая счетчиком, равна

$$E_{\text{изм}} = \int P(\varepsilon_1) d\varepsilon_1, \quad (7.2.10)$$

то с учетом (7.2.4) и (7.2.9)

$$E_{\text{изм}} \approx \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} \int \sigma(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = \int P_{\text{к}}(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = E_{\text{к}}, \quad (7.2.11)$$

и, следовательно,  $y=1$ , т. е. нулевое приближение (7.2.8) соответствует кинематической теории.

Таким образом, в рассматриваемом подходе прямой путь определения экстинкционного фактора  $y$  сводится к вычислению интеграла  $\int P(\varepsilon_1) d\varepsilon_1$  (см. выражение (7.2.10)), которое в свою очередь требует вычисления  $\int \frac{\partial \sigma \mathcal{I}}{\partial t_2} dv$ , т. е. решения системы (7.2.5). Захариасен в своей работе [98] выбирает несколько иной путь. Для определения фактора  $y$  интенсивность дифрагированного пучка  $P(\varepsilon_1)$  он представляет в виде

$$P(\varepsilon_1) = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} \sigma(\varepsilon_1) \varphi(\sigma), \quad (7.2.12)$$

где  $\varphi(\sigma)$  — некоторая функция, подлежащая определению, которая в общем случае зависит от формы (объема) кристалла. Используя (7.2.12), можно легко выразить экстинкционный фактор через  $\sigma(\varepsilon_1)$  и  $\varphi(\sigma)$ . Действительно, так как

$$E_{\text{изм}} = E_{\text{к}} y = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} \int \sigma(\varepsilon_1) \varphi(\sigma) d\varepsilon_1 = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} Q y, \quad (7.2.13)$$

то

$$y = Q^{-1} \int \sigma(\varepsilon_1) \varphi(\sigma) d\varepsilon_1. \quad (7.2.14)$$

И Захариасен своей целью ставит нахождение удобных при вычислении (7.2.14) аппроксимирующих выражений для  $\sigma(\varepsilon_1)$  и  $\varphi(\sigma)$ . Как видно из (7.2.4) и (7.2.12), значения  $\sigma(\varepsilon_1)$  и  $\varphi(\sigma)$  зависят от формы (объема) кристалла, и, следовательно, в качестве аппроксимирующего выражения необходимо выбрать такое,

<sup>1</sup> На данном этапе рассмотрения задачи предполагается, что собственное поглощение рентгеновских лучей в кристалле равно нулю.

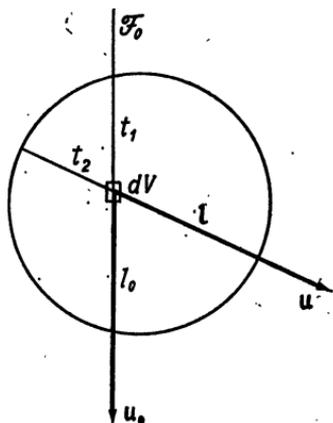


Рис. 61. Положение рассеивающего элемента  $dv$  в кристалле. Векторы  $u_0$  и  $u$  характеризуют направления падающего и дифрагированного пучков соответственно

которое прежде всего точно описывает рассеяние в наиболее часто встречающихся в структурном анализе формах кристаллов. Точное решение для  $\varphi(\sigma)$  было известно лишь для бесконечной плоскопараллельной пластины в симметричных случаях Лауэ и Брэгга<sup>1</sup>, для параллелепипеда и сферы решение было получено лишь в некоторых частных случаях. Захариасен, анализируя эти выражения, приходит к выводу, что аналитическая формула для бесконечной плоскопараллельной пластины в симметричном случае Брэгга

$$\varphi(\sigma) = \frac{1}{1 + \sigma \bar{t}} \quad (7.2.15)$$

может служить достаточно точной и удобной общей аппроксимацией функций  $\varphi(\sigma)$  для плоскопараллельной пластины и сферы. В выражении (7.2.15)  $\bar{t}$  — средняя длина пути лучей в кристалле

$$\bar{t} = \int (t_1 + t_2) dv, \quad (7.2.16)$$

которая также зависит от объема исследуемого образца.

Аппроксимирующее выражение для  $\sigma(\varepsilon_1)$  Захариасен находил тем же приемом, что и для  $\varphi(\sigma)$ . Анализируя аналитическую зависимость функции  $\sigma(\varepsilon_1)$  для параллелепипеда:

$$\sigma(\varepsilon_1) = Q\alpha \frac{\sin^2 \pi \alpha \varepsilon_1}{(\pi \alpha \varepsilon_1)^2} \quad (7.2.17)$$

(здесь  $\alpha = \frac{\bar{t}_\perp}{\lambda}$ ,  $\bar{t}_\perp$  — среднее значение толщины кристалла, измеряемое в плоскости падения рентгеновского луча по нормали к падающему пучку), он пришел к выводу, что достаточно точной и удобной общей аппроксимацией для  $\sigma(\varepsilon_1)$  может служить выражение

$$\sigma(\varepsilon_1) = \frac{(4/3) Q\alpha}{1 + \left(\frac{4\pi}{3} \alpha \varepsilon_1\right)^2}. \quad (7.2.18)$$

Подставим (7.2.15) и (7.2.18) в (7.2.14), получим следующее выражение для экстинкционного фактора  $y$ :

$$y = 12\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon_1}{9 + 12Q\alpha \bar{t} + 16\pi^2 \alpha^2 \varepsilon_1^2}. \quad (7.2.19)$$

Интеграл в (7.2.19) может быть вычислен с помощью табличного интеграла [100, с. 74]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon_1}{9 + 12Q\alpha \bar{t} + 16\pi^2 \alpha^2 \varepsilon_1^2} = \frac{1}{12\alpha} \left(1 + \frac{4}{3} Q\alpha \bar{t}\right)^{-1/2}. \quad (7.2.20)$$

<sup>1</sup> Геометрию рассеяния в этих случаях можно подробно посмотреть в книге [4, с. 209].

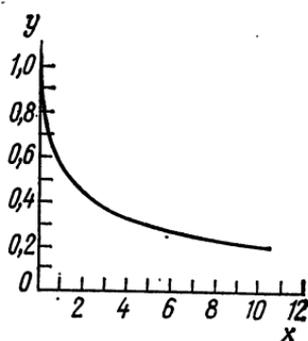
Обозначив

$$x = \frac{2}{3} Q \alpha \bar{t}, \quad (7.2.21)$$

получим для  $y$  простую форму записи:

$$y = (1 + 2x)^{-1/2}. \quad (7.2.22)$$

Выражение для экстинкционного фактора  $y = y(\theta)$  в случае идеального монокристалла согласуется с качественными выводами, вытекающими из общего рассмотрения явления первичной экстинкции. График зависимости  $y = y(x)$ , приведенный на рис. 62, иллюстрирует нелинейное уменьшение экстинкционного фактора с ростом  $x$ . Поскольку параметр  $x$  прямо пропорционален рассеивающей способности  $Q \sim |F(hkl)|^2$ , плоскости  $hkl$ , то отсюда следует, что наиболее сильные рефлексы  $|F(hkl)|^2$  больше всего подвержены влиянию экстинкции.



Кроме того, так как параметр  $x$  прямо пропорционален линейному размеру образца ( $x \sim \alpha = \frac{\bar{t}_\perp}{\lambda}$ , в случае кристаллической

сферы радиуса  $r$  величина  $\bar{t}_\perp = \bar{t} = \frac{3}{2} r$ ), то в идеальном кристалле большего размера эффект экстинкции проявляется сильнее.

**Экстинкционные эффекты в идеально мозаичных кристаллах.** Как отмечено выше, влияние вторичной экстинкции на интенсивность дифрагированного пучка зависит от вероятности распределения блоков мозаики кристалла по углам (относительно некоторого выбранного направления). Следовательно, чтобы математически описать это явление, необходимо ввести вероятностный закон распределения блоков мозаики в кристалле.

В начальном приближении можно полагать, что кристалл состоит из отдельных независимых блоков одинаковой формы и размера, распределенных в пространстве относительно некоторого усредненного направления по изотропному закону Гаусса

$$W(\eta) = \sqrt{2} g \exp(-2\pi g^2 \eta^2), \quad (7.2.23)$$

здесь  $\eta$  — угловое отклонение блоков от выбранного усредненного направления;  $g$  — параметр нормального распределения, обратно пропорциональный дисперсии  $\sigma$  (не путать с  $\sigma(\epsilon_1)$  — сечением дифракционного рассеяния) случайной величины  $\eta$

$$g = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\sigma}. \quad (7.2.24)$$

В идеально мозаичном кристалле сечение дифракционного рассеяния (обозначим его через  $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$ ) будет зависеть от закона распределения  $W(\eta)$ . Оно определяется сверткой двух функций  $W(\eta)$  и  $\sigma(\epsilon_1)$ :

$$\bar{\sigma}(\epsilon_1) = \int W(\eta) \sigma(\epsilon_1 + \eta) d\eta. \quad (7.2.25)$$

Смысл выражения (7.2.25) заключается в следующем. В случае идеального кристалла угол разориентации отдельных блоков равен нулю ( $\eta=0$ ), функция плотности вероятности принимает максимальное значение, и, следовательно,  $\bar{\sigma}(\epsilon_1) = \sigma(\epsilon_1)$ . Чем больше разориентация отдельных блоков мозаики, тем больше полуширина нормального распределения  $\eta_{1/2} = 0,332 g^{-1}$  и тем меньше вторичная экстинкция воздействует на отражение. Для описания процессов взаимодействия первичного и дифрагированного пучков в идеально мозаичном кристалле можно воспользоваться системой дифференциальных уравнений (7.2.5), заменив  $\sigma(\epsilon_1)$  на  $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$  и  $t_1, t_2$  на  $T_1, T_2$  — длины путей в рассматриваемом кристалле<sup>1</sup>. Тогда система уравнений (7.2.5) примет вид:

$$\frac{\partial \mathcal{J}_0}{\partial T_1} = -\bar{\sigma} \mathcal{J}_0 + \bar{\sigma} \mathcal{J}, \quad (7.2.26)$$

$$\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T_2} = -\bar{\sigma} \mathcal{J} + \bar{\sigma} \mathcal{J}_0,$$

$$\mathcal{J}_0 = \mathcal{F}_0 \text{ при } T_1 = 0,$$

$$\mathcal{J} = 0 \text{ при } T_2 = 0.$$

Так как формально процессы решения уравнений (7.2.26) и (7.2.5) полностью аналогичны, то все рассуждения относительно вывода функции  $\varphi$  переносятся на идеально мозаичный кристалл с соответствующей заменой  $\sigma(\epsilon_1)$  на  $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$  и  $\bar{t}$  на  $\bar{T}$  — среднюю длину пути лучей в кристалле. Таким образом, для рассматриваемого случая можно записать

$$\varphi(\bar{\sigma}) \approx \frac{1}{1 + \bar{\sigma} \bar{T}}. \quad (7.2.27)$$

Отсюда видно, что зависимость функции  $\varphi(\bar{\sigma})$  от мозаичности кристалла вытекает из зависимости  $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$  от  $W(\eta)$ . Для получения выражения  $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$  удобно использовать разложения в ряд  $\frac{\sin^2 \pi a \epsilon_1}{(\pi a \epsilon_1)^2}$  [100, с. 49] и  $\exp(-\pi a^2 \epsilon_1^2)$ :

<sup>1</sup> Обозначения  $t_1$  и  $t_2$  заменены на  $T_1$  и  $T_2$  для того, чтобы дополнительно подчеркнуть разницу между идеальным кристаллом, рассматриваемым в начале параграфа, и идеально мозаичным кристаллом, в котором кроме первичной экстинкции имеет место также и вторичная. Поэтому в идеально мозаичном кристалле величина  $\bar{t}$  имеет значение усредненной длины пути внутри одного блока мозаики, а связанный с ней параметр  $r$  ( $t = (3/2)r$ ) означает радиус сферического блока (подробнее см. дальше).

$$\frac{\sin^2 \pi \alpha \varepsilon_1}{(\pi \alpha \varepsilon_1)^2} = 1 - \frac{2^3 \pi}{4!} \pi \alpha^2 \varepsilon_1^2 + \frac{2^6 \pi^2}{6!} \pi^2 \alpha^4 \varepsilon_1^4 - \dots \quad (7.2.28)$$

$$\exp(-\pi \alpha^2 \varepsilon_1^2) = 1 - \pi \alpha^2 \varepsilon_1^2 + \frac{1}{2!} \pi^2 \alpha^4 \varepsilon_1^4 - \dots \quad (7.2.29)$$

Сравнивая (7.2.28) и (7.2.29), запишем приближенное равенство:

$$\frac{\sin^2 \pi \alpha \varepsilon_1}{(\pi \alpha \varepsilon_1)^2} \approx \exp(-\pi \alpha^2 \varepsilon_1^2). \quad (7.2.30)$$

Тогда для  $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$ , используя (7.2.25), можно получить [100, с. 321] выражение:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(\varepsilon_1) &= \sqrt{2} g Q \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-2\pi g^2 \eta^2 - \pi \alpha^2 (\varepsilon_1 + \eta)^2] d\eta = \\ &= Q \sqrt{2} g \alpha \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + 2g^2}} \exp\left[-\pi \varepsilon_1^2 \left(\alpha^2 - \frac{\alpha^4}{2g^2 + \alpha^2}\right)\right]. \end{aligned} \quad (7.2.31)$$

Введем обозначение

$$\alpha' = \frac{\sqrt{2} g \alpha}{\sqrt{\alpha^2 + 2g^2}}, \quad (7.2.32)$$

тогда (7.2.31) перепишется в виде

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_1) = Q \alpha' \exp[-\pi \alpha'^2 \varepsilon_1^2] \approx Q \alpha' \frac{\sin^2 \pi \alpha' \varepsilon_1}{(\pi \alpha' \varepsilon_1)^2}. \quad (7.2.33)$$

Для дальнейших целей Захарисен в своей оригинальной работе использует выражение для  $\alpha'$  в форме

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\alpha}{3g}\right)^2}}, \quad (7.2.34)$$

полученное из (7.2.32) путем замены  $\sqrt{2}g$  близким ему значением  $(3/2)g$ . Таким образом, учитывая аппроксимацию  $\frac{\sin^2 \pi \alpha' \varepsilon_1}{(\pi \alpha' \varepsilon_1)^2}$  выражением (7.2.28), для экстинкционного фактора  $y$  в случае идеально мозаичного кристалла получаем выражение, подобное (7.2.22), с формальной заменой  $\alpha$  и  $\bar{l}$  на  $\alpha'$  и  $\bar{T}$ :

$$\begin{aligned} y &= (1 + 2\bar{x})^{-\frac{1}{2}}, \\ \bar{x} &= \frac{2}{3} Q \alpha' \bar{T}. \end{aligned} \quad (7.2.35)$$

При выводе (7.2.35) предполагалось, что усредненная длина пути лучей внутри одного блока мозаики  $\bar{l}$  много меньше длины пути  $\bar{T}$  во всем идеально мозаичном кристалле. Если же учесть также и экстинкционное ослабление дифрагированного пучка

внутри одного домена, то второе равенство (7.2.35) можно записать в виде

$$\bar{x} = \frac{2}{3} Q\alpha \left[ \bar{t} + \frac{(\bar{T} - \bar{t})}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\alpha}{3g}\right)^2}} \right]. \quad (7.2.36)$$

Очевидно, что первое слагаемое  $(2/3) Q\alpha \bar{t}$  соответствует вкладу первичной экстинкции, а член  $(2/3) Q\alpha \frac{\bar{T} - \bar{t}}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\alpha}{3g}\right)^2}}$  — вторичной.

**Эффекты поляризации и учет поглощения рентгеновских лучей в идеально мозаичных кристаллах.** Если на кристалл падает поляризованное излучение, то в выражении для экстинкционного фактора  $y$  нужно учесть две его компоненты — параллельную ( $y_{\parallel}$ ) и перпендикулярную ( $y_{\perp}$ ). Обозначим через  $Q_0$  — перпендикулярную (максимальную) компоненту ( $K=1$ ) общего фактора  $Q$  (см. (7.2.2)), тогда

$$Q = Q_0 \cos^2 2\theta, \quad (7.2.37)$$

соответственно

$$\bar{x} = \frac{2}{3} Q_0 \cos^2 2\theta \alpha' \bar{T} = \bar{x}_0 \cos^2 2\theta. \quad (7.2.38)$$

Следовательно, выражения для компонент экстинкционного фактора при  $K^2=1$  и  $\cos^2 2\theta$  будут следующими:

$$\begin{aligned} y_{\perp} &= (1 + 2\bar{x}_0)^{-1/2}, \\ y_{\parallel} &= (1 + 2\bar{x}_0 \cos^2 2\theta)^{-1/2} = (1 + 2K^2\bar{x}_0)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (7.2.39)$$

Компоненты интегральной интенсивности имеют вид:

$$E_{\perp} = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} Q_0 y_{\perp}, \quad (7.2.40)$$

$$E_{\parallel} = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} Q_0 (\cos^2 2\theta) y_{\parallel},$$

и поэтому интегральная интенсивность  $E_{\text{изм}}$  неполяризованного излучения с учетом (7.2.40) и (7.2.3) запишется как [99]:

$$E_{\text{изм}} = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} Q_0 (y_{\perp} + K^2 y_{\parallel}) / 2 = E_{\text{к}} y = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} Q_0 \frac{1 + K^2}{2} y, \quad (7.2.41)$$

где множитель  $(1 + K^2)/2$  определяет поляризационный фактор неполяризованного рентгеновского излучения.

В результате для  $y$  получаем

$$y = \frac{y_{\perp} + K^2 y_{\parallel}}{1 + K^2} = \frac{(1 + 2\bar{x}_0)^{-1/2} + K^2 (1 + 2K^2\bar{x}_0)^{-1/2}}{1 + K^2}. \quad (7.2.42)$$

Захариасен сделал вывод, что в области реально встречающихся

значений  $\bar{x}_0$  ( $\bar{x}_0 < 5$ ) выражение (7.2.42) можно аппроксимировать более простым видом:

$$y = \left(1 + 2 \frac{P_2}{P_1} \bar{x}_0\right)^{-1/2}, \quad (7.2.43)$$

где

$$P_2 = (1 + K^4)/2, \quad P_1 = (1 + K^2)/2. \quad (7.2.44)$$

При выводе основных соотношений для экстинкционных эффектов предполагалось, что собственное поглощение рентгеновских лучей в кристалле отсутствует. Однако в большинстве реальных случаев это не так. Проследим, какие изменения произойдут при выводе формулы для экстинкционного фактора  $y(\theta)$ .

При прохождении через поглощающий кристалл будут испытывать поглощение как падающий, так и дифрагированный пучки, при этом их интенсивности  $\mathcal{I}'_0$  и  $\mathcal{I}'$  будут подчиняться уравнению, описывающим поглощение лучей в кристалле:

$$\mathcal{I}'_0 = \mathcal{I}_0 \exp[-\mu(T_1 + T_2)], \quad (7.2.45)$$

$$\mathcal{I}' = \mathcal{I} \exp[-\mu(T_1 + T_2)],$$

где  $\mu$  — коэффициент поглощения вещества;  $\mathcal{I}_0$  и  $\mathcal{I}$  — решения системы уравнений (7.2.26). Произведя дифференцирование и учитывая (7.2.26), можно перейти к следующей системе дифференциальных уравнений для  $\mathcal{I}'_0$  и  $\mathcal{I}'$ :

$$\frac{\partial \mathcal{I}'_0}{\partial T_1} = -(\mu + \bar{\sigma}) \mathcal{I}'_0 + \bar{\sigma} \mathcal{I}' \quad (7.2.46)$$

$$\frac{\partial \mathcal{I}'}{\partial T_2} = -(\mu + \bar{\sigma}) \mathcal{I}' + \bar{\sigma} \mathcal{I}'_0.$$

Далее выражение для экстинкционного фактора  $y(\theta)$  формально выводится так же, как для непоглощающего идеально мозаичного кристалла, но с учетом того, что поглощение будет оказывать воздействие на сечение рассеяния  $\bar{\sigma}(\varepsilon_1)$ . Это выражается в его умножении на  $A^*(\mu) = 1/A(\mu)$ , функция  $\varphi$  также зависит от  $\mu$ :  $\varphi = \varphi(\bar{\sigma}, \mu)$ . Тогда с учетом поглощения можно записать:

$$y_\mu = A^*(\mu) Q^{-1} \int \varphi(\bar{\sigma}, \mu) \bar{\sigma}(\varepsilon_1) d\varepsilon_1. \quad (7.2.47)$$

Выражение (7.2.47) преобразуется к привычному виду:

$$y_\mu = (1 + 2\bar{x})^{-1/2}, \quad (7.2.48)$$

$$\bar{x} = \frac{2}{3} Q \alpha' \bar{T}_\mu,$$

в том случае, если усредненная длина пути лучей в кристалле  $\bar{T}_\mu$  равна

$$\bar{T}_\mu = A^*(\mu) \int (T_1 + T_2) \exp[-\mu(T_1 + T_2)] dv. \quad (7.2.49)$$

Здесь следует указать, что значение  $\bar{T}_\mu$  зависит от формы (объема) кристалла, поэтому задача вычисления  $\bar{T}_\mu$  существенно облегчается для образца «правильной» формы. Если предположить, что отдельные мозаичные блоки кристалла можно аппроксимировать одинаковыми сферами радиуса  $r$ , то  $\bar{t}_\perp = \bar{t} = (3/2)r$  и второе равенство (7.2.48) переписывается в виде

$$\bar{x}_i = Q \frac{r}{\lambda} \bar{T}_\mu / \sqrt{1 + \left(\frac{r}{\lambda g}\right)^2}. \quad (7.2.50)$$

Введем обобщенный параметр экстинкции:

$$r^* = \frac{r}{\sqrt{1 + \left(\frac{r}{\lambda g}\right)^2}}, \quad (7.2.51)$$

его можно рассматривать как уточняемый параметр в МНК и тем самым определить его значение. Для этой цели необходимо ввести параметр  $r^*$  в модули вычисленных структурных амплитуд

$$\begin{aligned} |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^* &= |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})| \bar{y}^{1/2} = \\ &= |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})| [1 + 2C(\theta) |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^2 r^*]^{-1/4}, \end{aligned} \quad (7.2.52)$$

где  $|F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|$  — модули структурных амплитуд в приближении кинематической теории;  $|F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^*$  — модули структурных амплитуд, исправленные на фактор вторичной экстинкции;

$$C(\theta) = \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{e^2}{mc^2 V}\right)^2 \frac{\lambda^2}{\sin 2\theta} \bar{T}_\mu. \quad (7.2.53)$$

Частные производные, необходимые для составления системы нормальных уравнений МНК, имеют вид:

$$\frac{\partial |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^*}{\partial r^*} = -\frac{1}{2} |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^3 C(\theta) [1 + 2C(\theta) |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^2 r^*]^{-5/4}, \quad (7.2.54)$$

$$\frac{\partial |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^*}{\partial p_i} = \frac{r [1 + C(\theta) |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^2 r^*]}{[1 + 2C(\theta) |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|^2 r^*]^{5/4}} \frac{\partial |F_{\text{выч}}(\mathbf{H})|}{\partial p_i} \quad (7.2.55)$$

( $p_i$  — структурные параметры).

Описанная выше схема получения фактора  $y$  через обобщенный параметр  $r^*$  используется в ряде вычислительных программ, в частности в отечественном комплексе программ «Кристалл» [101]. Отметим, что в общем случае обобщенный параметр не имеет четкого физического смысла, так как он содержит информацию сразу о двух характеристиках мозаичности образца  $r$  и  $g$ . Однако в двух предельных случаях:  $r\lambda^{-1} \gg g$  (кристалла первого типа) и  $r\lambda^{-1} \ll g$  (кристалла второго типа) — можно получить

информацию о размере блоков и их разупорядоченности. Действительно, для кристалла первого типа  $r^* \approx \lambda g$  и параметр  $r^*$  несет информацию о разупорядоченности блоков; для кристалла второго типа  $r^* \approx r$  и, следовательно, параметр дает сведения относительно размеров отдельных доменов.

### § 3. Первичная и вторичная экстинкции в формализме Беккера—Коппенса

Приближенный характер вывода ряда формул Захариасеном в его рассмотрении первичной и вторичной экстинкций, пренебрежение расходимостью падающего и отраженного лучей в некоторых случаях привели к неудовлетворительным результатам. Успешная попытка более строгого решения этой задачи, как уже указывалось, была сделана Беккером и Коппенсом в работе [99]. Рассмотрим уравнения, лежащие в основе этой теории.

**Первичная экстинкция в идеальных кристаллах.** В качестве основной системы уравнений в формализме Беккера—Коппенса берется система дифференциальных уравнений, связывающая интенсивности падающего и дифрагированных лучей по мере их прохождения в кристалле:

$$\frac{\partial \mathcal{I}_0}{\partial x_1} = -\sigma(\mathcal{I}_0 - \mathcal{I}),$$

$$\frac{\partial \mathcal{I}}{\partial x_2} = -\sigma(\mathcal{I} - \mathcal{I}_0), \quad (7.3.1)$$

$$\frac{\partial \mathcal{I}_0}{\partial x_1} = -\frac{\partial \mathcal{I}}{\partial x_2};$$

$$\mathcal{I}_0(M_1^0) = \mathcal{F}_0, \quad \mathcal{I}(M_2^0) = 0.$$

Обозначения, принятые в уравнениях (7.3.1), указаны на рис. 63 (при этом  $t_1 = M_1^0 M = x_1 - x_1^0$ ;  $t_2 = M_2^0 M = x_2 - x_2^0$ ,  $t_2' = M M_2^1 = x_2^1 - x_2$ ). Написанная система уравнений (7.3.1) отличается от приведенной в работе Захариасена тем, что в последней переменные  $t_1$  и  $t_2$  рассматриваются как независимые, в то время как в (7.3.1)  $x_1^0$  и  $x_1^1$  есть функция  $x_2$ , а  $x_2^0$  и  $x_2^1$  — есть функция  $x_1$ , и, следовательно, в общем случае кристалла произвольной формы переменные  $t_1$  и  $t_2$  неэквивалентны переменным  $x_1$  и  $x_2$ . Для нахождения значений интенсивностей падающего и дифрагированного лучей в точке  $M(x_1, x_2)$  необходимо решить систему дифференциальных уравнений (7.3.1). Учитывая, что интенсивность

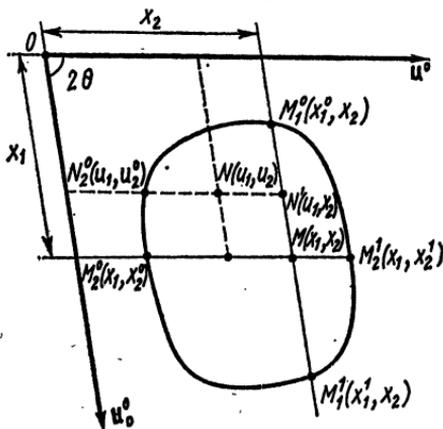


Рис. 63. Сечение кристалла в плоскости падающего ( $u_0^0$ ) и дифрагированного ( $u^0$ ) пучков.  $u_0^0$  и  $u^0$  определяют векторы, соответствующие точным значениям брэгговских углов дифракции. В скобках указаны координаты соответствующих точек

рентгеновских пучков убывает по мере прохождения в кристалле по экспоненциальному закону, можно записать:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(x_1, x_2) &= a(x_1, x_2) \exp(-\sigma x_2), \\ \mathcal{I}_0(x_1, x_2) &= b(x_1, x_2) \exp(-\sigma x_1), \\ a(x_1, x_2^0) &= 0, \quad b(x_1^0, x_2) = \mathcal{F}_0. \end{aligned} \quad (7.3.2)$$

Форма записи (7.3.2) позволяет определить амплитуды  $a(x_1, x_2)$  и  $b(x_1, x_2)$  дифрагированного и падающего лучей. Действительно, подставляя (7.3.2) в (7.3.1), имеем:

$$\frac{\partial a}{\partial x_2} \exp(-\sigma x_2) - \sigma \mathcal{I}(x_1, x_2) = -\sigma \mathcal{I}(x_1, x_2) + \sigma \mathcal{I}'_0(x_1, x_2), \quad (7.3.3)$$

$$\frac{\partial b}{\partial x_1} \exp(-\sigma x_1) - \sigma \mathcal{I}_0(x_1, x_2) = -\sigma \mathcal{I}_0(x_1, x_2) + \sigma \mathcal{I}(x_1, x_2).$$

Таким образом,

$$a(x_1, x_2) = \sigma \int_{x_2^0}^{x_2} \mathcal{I}_0(x_1, u_2) \exp(\sigma u_2) du_2, \quad (7.3.4)$$

$$b(x_1, x_2) = \sigma \int_{x_1^0}^{x_1} \mathcal{I}(u_1, x_2) \exp(\sigma u_1) du_1.$$

Подставим (7.3.4) в (7.3.2) и учтем граничные условия, тогда для интенсивностей падающего и дифрагированного пучков в точке  $M(x_1, x_2)$  получим выражения:

$$\mathcal{I}(x_1, x_2) = \sigma \exp(-\sigma x_2) \int_{x_2^0}^{x_2} \mathcal{I}_0(x_1, u_2) \exp(\sigma u_2) du_2, \quad (7.3.5)$$

$$\mathcal{I}_0(x_1, x_2) = \mathcal{F}_0 \exp(-\sigma t_1) + \sigma \exp(-\sigma x_1) \int_{x_1^0}^{x_1} \mathcal{I}(u_1, x_2) \exp(\sigma u_1) du_1.$$

Итак, интенсивность падающего пучка  $\mathcal{I}_0$  в точке  $M(x_1, x_2)$  можно выразить через интенсивность  $\mathcal{I}_0$  в «предшествующей» точке  $N(u_1, u_2)$ , т. е. написать уравнение изменения интенсивности луча по мере его прохождения в кристалле:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_0(x_1, x_2) &= \mathcal{F}_0 \exp(-\sigma t_1) + \sigma^2 \exp[-\sigma(x_1 + x_2)] \times \\ &\times \int_{x_1^0}^{x_1} du_1 \int_{x_2^0}^{x_2} \mathcal{I}_0(u_1, u_2) \exp[\sigma(u_1 + u_2)] du_2. \end{aligned} \quad (7.3.6)$$

Выражение для интенсивности дифрагированного кристаллом луча может быть записано в виде

$$P(\varepsilon_1) = \iint_{(\Sigma)} \mathcal{J}(M_2^1) d\Sigma, \quad (7.3.7)$$

где  $d\Sigma$  — элемент поверхности кристалла, расположенный перпендикулярно вектору  $u_0$ . Так как  $\mathcal{J}(x_1, x_2^1)$  в точке  $M_2^1$  определяется согласно (7.3.5), то для  $P(\varepsilon_1)$  имеем

$$P(\varepsilon_1) = \iint_{(\Sigma)} d\Sigma \int_{x_2^0}^{x_2^1} \sigma \mathcal{J}_0(x_1, x_2) \exp(-\sigma t_2') dx_2. \quad (7.3.8)$$

Перейдем к интегрированию по объему:

$$P(\varepsilon_1) = \int_{V_{\text{кр}}} \sigma \mathcal{J}_0(x_1, x_2) \exp(-\sigma t_2') dv. \quad (7.3.9)$$

Поскольку функция  $\varphi(\sigma)$  определяется соотношением (7.2.12), то с учетом (7.3.9) запишем:

$$\varphi(\sigma) = \mathcal{F}_0^{-1} V_{\text{кр}}^{-1} \int_{V_{\text{кр}}} \mathcal{J}_0(x_1, x_2) \exp(-\sigma t_2') dv. \quad (7.3.10)$$

Строгое вычисление  $\varphi(\sigma)$ , необходимое для определения экстинкционного фактора  $y(\theta)$  (7.2.14), требует интегрирования выражения (7.3.10) путем подстановки  $\mathcal{J}_0(x_1, x_2)$  из (7.3.6). Не приводя громоздких выкладок, напишем конечное выражение для  $\varphi(\sigma)$  [99]:

$$\varphi(\sigma) = V_{\text{кр}}^{-1} \int_{V_{\text{кр}}} \exp[-\sigma(t_1 + t_2')] J_0[2i\sigma \sqrt{t_1 t_2'}] dv, \quad (7.3.11)$$

где  $J_0[2i\sigma \sqrt{t_1 t_2'}]$  — функция Бесселя нулевого порядка.

Как отмечалось выше, значение  $\varphi(\sigma)$  зависит от формы кристалла, по объему которого происходит интегрирование в (7.3.11), и в общем случае объема произвольной формы необходимо обратиться к численному интегрированию. Выражение для  $\varphi(\sigma)$  существенно упрощается для бесконечной плоскопараллельной пластины в симметричных случаях Лауэ и Брэгга. Для них соответственно можно записать:

$$\varphi(\sigma) = [1 - \exp(-2\sigma \bar{t})] / (2\sigma \bar{t}),$$

$$\bar{t} = D_0 / \cos \theta; \quad (7.3.12)$$

$$\varphi(\sigma) = 1 / (1 + \sigma \bar{t}),$$

$$\bar{t} = D_0 / \sin \theta.$$

(Здесь  $D_0$  означает толщину пластинки.) Для сечения дифракционного рассеяния  $\delta(\varepsilon_1)$  Беккером и Коппенсом получено точное

решение:

$$\sigma(\varepsilon_1) = QV_{\text{кр}}^{-1} \int_{V_{\text{кр}}} \alpha \frac{\sin^2 \pi \varepsilon_1 \alpha}{(\pi \varepsilon_1 \alpha)^2} dv, \quad (7.3.13)$$

$$\alpha = (l \sin 2\theta)/\lambda,$$

где  $l$  — толщина кристалла вдоль дифракционного луча. Если кристалл представляет собой сферу радиуса  $r$ , то интеграл (7.3.13) можно выразить через аналитические функции:

$$\sigma(\varepsilon_1) = \frac{3}{4} Q\beta \frac{(\pi \varepsilon_1 \beta)^2 - (\pi \varepsilon_1 \beta) \sin(2\pi \varepsilon_1 \beta) + \sin^2(\pi \varepsilon_1 \beta)}{(\pi \varepsilon_1 \beta)^4}. \quad (7.3.14)$$

где

$$\beta = 2r(\sin 2\theta)/\lambda = \frac{4}{3} \bar{t}(\sin 2\theta)/\lambda. \quad (7.3.15)$$

Если  $\sigma(\varepsilon_1)$  записать в виде

$$\sigma(\varepsilon_1) = \sigma(0) f(\gamma), \quad \sigma(0) = \frac{3}{4} Q\beta, \quad \gamma = \pi \varepsilon_1 \beta, \quad (7.3.16)$$

то

$$\sigma(\varepsilon_1) r = \sigma(0) r f(\gamma). \quad (7.3.17)$$

Обозначим

$$x = \sigma(0) r = \frac{3}{4} Q\beta r = Q\bar{\alpha} r = \frac{2}{3} Q\bar{\alpha} \bar{t}, \quad (7.3.18)$$

где

$$\bar{\alpha} = \frac{3}{4} \beta = \frac{3}{2} r \frac{\sin 2\theta}{\lambda}, \quad (7.3.19)$$

тогда для фактора первичной экстинкции  $y_p$  в случае сферического идеального кристалла получим

$$y_p = Q^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma \varphi(\sigma) d\varepsilon_1 = \frac{3}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\gamma) \varphi\left[\frac{x}{r} f(\gamma)\right] d\gamma. \quad (7.3.20)$$

Численное интегрирование (7.3.20), проведенное Беккером и Колпенсом, показало, что достаточно простой аналитической аппроксимацией  $y_p$  может служить выражение:

$$y_p = \left[ 1 + 2x + \frac{A(\theta) x^2}{1 + B(\theta) x} \right]^{-1/2}, \quad (7.3.21)$$

где  $A(\theta)$  и  $B(\theta)$  возможно также аппроксимировать выражениями вида:

$$A(\theta) = 0,20 + 0,45 \cos 2\theta, \quad (7.3.22)$$

$$B(\theta) = 0,22 - 0,12(0,5 - \cos 2\theta)^2.$$

Таким образом, экстинкционный фактор  $y_p$  включает в себя дополнительную зависимость от угла  $\theta$  по сравнению с выраже-

нием (7.2.22), выведенным Захарисеном. Для наглядного представления зависимости  $y$  от  $\theta$  и  $x$  на рис. 64 приведен график  $1/y_p = f(\theta, x)$ . Как видно из рисунка, значения экстинкционного фактора  $y_p$  совпадают при разных  $\sin \theta$  только при малых величинах параметра  $x$  ( $x \leq 0,5$ ), при больших же значениях  $x$  различия в  $y_p$  становятся существенными.

Экстинкционный фактор  $y$  в идеально мозаичных кристаллах. Использованный Захарисеном вероятностный закон Гаусса  $W(\eta)$  (7.2.23) распределения блоков мозаики идеально мозаичного кристалла, вообще говоря, не является единственным, в связи с этим Беккер и Коппенс в своей работе [99] рассматривают также и распределение блоков по закону Лоренца

$$W_L(\eta) = 2g / (1 + 4\pi^2 \eta g^2). \quad (7.3.23)$$

Тогда согласно (7.2.25) для усредненного дифракционного сечения рассеяния  $\bar{\sigma}(\epsilon_1)$  в двух упомянутых случаях имеем:

$$\bar{\sigma}_G(\epsilon_1) = \int W_G(\eta) \sigma(\epsilon_1 + \eta) d\eta, \quad (7.3.24)$$

$$\bar{\sigma}_L(\epsilon_1) = \int W_L(\eta) \sigma(\epsilon_1 + \eta) d\eta.$$

При вычислении интегралов (7.3.24) удобно обратиться к теореме о свертке двух функций (см., например, [20, с. 12]):

$$\sigma * W = \mathcal{F}^{-1}(\mathcal{F}\sigma \mathcal{F}W) = \mathcal{F}^{-1}(\omega\chi), \quad (7.3.25)$$

где  $\mathcal{F}^{-1}$  и  $\mathcal{F}$  означают обратную и прямую фурье-трансформанты соответственно, а знак  $*$  — свертку функций  $\sigma$  и  $W$ .

В общем случае использование выведенного ранее выражения для  $\sigma(\epsilon_1)$  (7.3.13) не позволяет получить доступную формулу  $\bar{\sigma}_G(\epsilon_1)$  и  $\bar{\sigma}_L(\epsilon_1)$  для последующего вычисления фактора вторичной экстинкции  $y_s$ . Ситуацию можно упростить, аппроксимируя  $\sigma(\epsilon_1)$  либо гауссовым, либо лоренцовым распределением:

$$\begin{aligned} \sigma_G(\epsilon_1) &= Q\bar{\alpha} \exp(-\pi\bar{\alpha}^2\epsilon_1^2), \\ \sigma_L(\epsilon_1) &= \frac{4}{3} Q\bar{\alpha} / \left[ 1 + \left( \frac{4}{3} \pi\epsilon_1\bar{\alpha} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (7.3.26)$$

Тогда для фурье-трансформант  $\mathcal{F}\sigma_G$  и  $\mathcal{F}\sigma_L$  запишем выражения

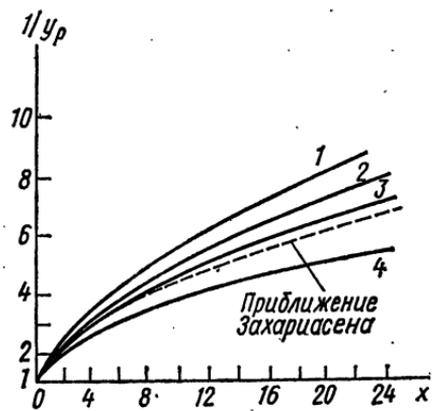


Рис. 64. Зависимость  $1/y_p$  от параметра  $x$  для различных  $\sin \theta$ : 1 — 0,05; 2 — 0,50; 3 — 0,70; 4 — 0,95 в случае сферического идеального кристалла

(см. [100, с. 321 и 326]):

$$\omega_G = \mathcal{F}\sigma_G = Q\bar{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\pi\bar{\alpha}^2\varepsilon_1^2 - i2\pi\eta_1\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = Q \exp\left(-\frac{\pi\eta_1^2}{\bar{\alpha}^2}\right), \quad (7.3.27)$$

$$\omega_L = \mathcal{F}\sigma_L = 12Q\bar{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-i2\pi\eta_1\varepsilon_1)}{9 + 16\pi^2\bar{\alpha}^2\varepsilon_1^2} d\varepsilon_1 = Q \exp\left(-\frac{3|\eta_1|}{2\bar{\alpha}}\right).$$

Для  $\chi_G$  и  $\chi_L$  соответственно получаем:

$$\chi_G = \mathcal{F}W_G = \sqrt{2}g \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-2\pi\eta^2g^2 - i2\pi\eta\eta_1) d\eta = \exp\left(-\frac{\pi\eta_1^2}{2g^2}\right), \quad (7.3.28)$$

$$\chi_L = \mathcal{F}W_L = 2g \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-i2\pi\eta\eta_1)}{1 + 4\pi^2g^2\eta^2} d\eta = \exp\left(-\frac{|\eta_1|}{g}\right).$$

Тогда конечные выражения для  $\bar{\sigma}_G(\varepsilon_1)$  и  $\bar{\sigma}_L(\varepsilon_1)$  запишутся

$$\bar{\sigma}_G(\varepsilon_1) = Q \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{\pi\eta_1^2}{\bar{\alpha}^2} - \frac{\pi\eta_1^2}{2g^2} + i2\pi\varepsilon_1\eta_1\right\} d\eta_1 = Q\alpha_G \exp(-\pi\alpha_G^2\varepsilon_1^2), \quad (7.3.29)$$

$$\alpha_G = \frac{\bar{\alpha}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\bar{\alpha}}{\sqrt{2}g}\right)^2}};$$

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_L(\varepsilon_1) &= Q \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{3|\eta_1|}{2\bar{\alpha}} - \frac{|\eta_1|}{g} + i2\pi\varepsilon_1\eta_1\right\} d\eta_1 = \\ &= 2Q \int_0^{\infty} \exp\left\{-\left(\frac{3}{2\bar{\alpha}} + \frac{1}{g}\right)|\eta_1|\right\} \cos 2\pi\varepsilon_1\eta_1 d\eta_1 = \\ &= \frac{4}{3} Q\alpha_L / \left[1 + \left(\frac{4}{3}\pi\varepsilon_1\alpha_L\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (7.3.30)$$

$$\alpha_L = \frac{\bar{\alpha}}{\left(1 + \frac{2\bar{\alpha}}{3g}\right)}.$$

Обозначая (см. (7.3.19), (7.3.16) и (7.3.18))

$$\beta_{G,L} = \frac{4}{3} \alpha_{G,L}, \quad \gamma = \pi\varepsilon_1\beta_{G,L}, \quad X = \frac{2}{3} Q\alpha_{G,L}\bar{T} \quad (7.3.31)$$

для фактора вторичной экстинкции  $y_s$  можно формально написать то же уравнение (7.3.20), что и для  $y_p$ , и аппроксимировать его выражениями вида (7.3.21). Аппроксимация, найденная Беккером и Коппенсом, имеет вид

$$y_s = \left\{ 1 + 2,12X + \frac{A_G(\theta) X^2}{1 + B_G(\theta) X} \right\}^{-1/2} \quad (7.3.32)$$

для гауссового распределения блоков мозаики и

$$y_s = \left\{ 1 + 2X + \frac{A_L(\theta) X^2}{1 + B_L(\theta) X} \right\}^{-1/2} \quad (7.3.33)$$

для распределения Лоренца.

Здесь

$$A_G(\theta) = 0,58 + 0,48 \cos 2\theta + 0,24 \cos^2 2\theta,$$

$$B_G(\theta) = 0,02 - 0,025 \cos 2\theta,$$

$$A_L(\theta) = 0,025 + 0,285 \cos 2\theta,$$

$$B_L(\theta) = 0,15 - 0,2(0,75 - \cos 2\theta)^2, \text{ если } \cos 2\theta > 0;$$

$$B_L(\theta) = -0,45 \cos 2\theta, \text{ если } \cos 2\theta < 0. \quad (7.3.34)$$

Графические зависимости  $1/y_s$  от параметра  $X$  при разных значениях  $\sin \theta$  представлены на рис. 65 и 66, из которых видно, что

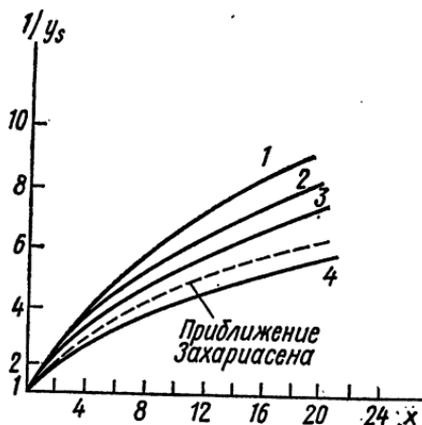


Рис. 65. Зависимость  $1/y_s$  от параметра  $X$  при разных значениях  $\sin \theta$ : 1 — 0,05; 2 — 0,50; 3 — 0,70; 4 — 0,95 (распределение Лоренца)

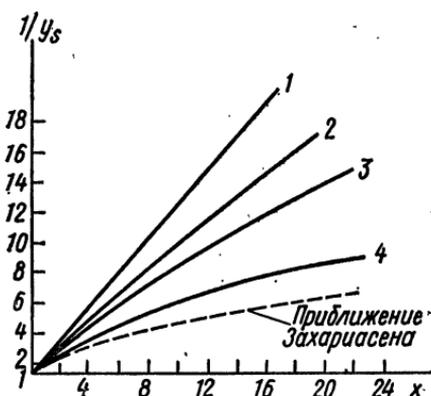


Рис. 66. Зависимость  $1/y_s$  от параметра  $X$  при разных значениях  $\sin \theta$ : 1 — 0,05; 2 — 0,50; 3 — 0,70; 4 — 0,90 (распределение Гаусса)

закон распределения блоков мозаики оказывает существенное влияние на значение  $y_s$  при данном  $X$  и  $\sin \theta$ . Как и в случае  $y_p$ , дополнительной зависимостью  $y_s$  от  $\sin \theta$  (при данном  $X$ ) можно пренебречь только при малых значениях  $X$ . Характер поведения экстинкционного фактора как для первичной, так и для вторичной экстинкций оказался похожим, что следует из общего физи-

ческого рассмотрения этого явления. Плавное уменьшение  $y_s$  происходит при возрастании параметра  $X$ , кроме того,  $y_s$  становится ближе к единице при увеличении брэгговского угла  $\theta$ , и, следовательно, эффект экстинкции оказывает доминирующее влияние на отражения с малыми углами дифракции.

Поскольку с возрастанием  $r$  фактор  $y_p$  уменьшается (т. е. сильнее отклоняется от единичного значения), то, вообще говоря, в каждом конкретном случае априори неясно, можно ли пренебречь его значением по сравнению со вторичной экстинкцией. Если предположить, что эффект первичной экстинкции является несущественным, скажем, при  $y \geq 0,9$ , то для отражений с углом дифракции  $\theta \approx 6^\circ$  имеем  $x \approx 0,1$ . Так как  $x = \frac{3}{4} Q2r^2 \frac{\sin 2\theta}{\lambda}$ <sup>1</sup>, то при  $Q \approx 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  и  $\lambda = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  для радиуса сферического блока получаем  $r \approx 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ . Таким образом, при большем размере блока мозаики нужно учитывать эффект первичной экстинкции (для данного значения  $y$ ). В этом случае для общего экстинкционного фактора  $y$  в идеально мозаичных кристаллах в определенном приближении можно записать:

$$y \approx y_p y_s. \quad (7.3.35)$$

В настоящее время это приближение используется разными авторами и сравнительно недавно было подтверждено анализом нейтронографических данных кристаллов  $\text{SrF}_2$  и  $\text{LiF}$  [102].

**Эффекты поляризации и учет поглощения рентгеновских лучей в идеально мозаичных кристаллах.** Выражение для экстинкционного фактора  $y$  через его составляющие  $y_{\parallel}$  и  $y_{\perp}$  получено ранее (см. (7.2.42)). Перепишем это соотношение с учетом (7.3.35):

$$y = \frac{y_{\perp p} y_{\perp s} + y_{\parallel p} y_{\parallel s} \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}. \quad (7.3.36)$$

При использовании монохроматора с брэгговским углом  $\theta_m$  множитель поляризации  $P$  для экваториального метода съемки рассмотрен в первой теме и имеет вид (1.1.13):

$$P = \frac{\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_m}{1 + \cos^2 2\theta_m};$$

следовательно, интегральная интенсивность запишется следующим образом:

$$E_{\text{изм}} = E_{\text{к}} y = \mathcal{F}_0 V_{\text{кр}} Q_0 \frac{\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_m}{1 + \cos^2 2\theta_m} y. \quad (7.3.37)$$

Тогда для экстинкционного фактора  $y$  можно получить выражение [99]:

$$y = (y_{\perp} \cos^2 2\theta_m + y_{\parallel} \cos^2 2\theta) / (\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta). \quad (7.3.38)$$

<sup>1</sup> Еще раз укажем, что в этой формуле для идеально мозаичного кристалла величина  $r$  означает радиус сферического блока мозаики. Для идеального кристалла  $r$  — радиус всего кристалла, что естественно, так как последний можно рассматривать как один (большой) блок.

Так как

$$y_{\parallel} = y(x_0 \cos^2 2\theta), \quad y_{\perp} = y(x_0), \quad (7.3.39)$$

то (7.3.38) удобно переписать в виде, в котором оно обычно используется:

$$y = \frac{\cos^2 2\theta_m y_p(x_0) y_s(x_0) + \cos^2 2\theta y_p(x_0 \cos^2 2\theta) y_s(x_0 \cos^2 2\theta)}{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}. \quad (7.3.40)$$

При учете поглощения в идеально мозаичных кристаллах рассуждения, как и в случае формализма Захариасена, позволяют записать систему дифференциальных уравнений (7.3.1) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{J}_0}{\partial x_1} &= -(\bar{\sigma} + \mu) \mathcal{J}_0 + \sigma \mathcal{J}, \\ \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x_2} &= -(\bar{\sigma} + \mu) \mathcal{J} + \sigma \mathcal{J}_0. \end{aligned} \quad (7.3.41)$$

Интегрирование уравнений (7.3.41) производится аналогично интегрированию (7.3.1). В результате Беккером и Коппенсом для функции  $\Phi(\bar{\sigma}, \mu)$  было получено выражение

$$\begin{aligned} \Phi(\bar{\sigma}, \mu) &= \mathcal{F}_0^{-1} V_{\text{кр}}^{-1} \int_{V_{\text{кр}}} \mathcal{J}_0(x_1, x_2) \exp[-(\mu + \bar{\sigma}) T_2'] dv = \\ &= V_{\text{кр}}^{-1} \int_{V_{\text{кр}}} J_0(2i\bar{\sigma} \sqrt{T_1 T_2'}) \exp[-(\bar{\sigma} + \mu)(T_1 + T_2')] dv, \end{aligned} \quad (7.3.42)$$

которое отличается от (7.3.11) наличием подынтегрального весового множителя  $\exp[-\mu(T_1 + T_2')]$ , зависящего от поглощения в кристалле, поэтому экстинкционный фактор  $y_s$  при учете поглощения должен зависеть от  $\mu$ :

$$\begin{aligned} y_s &= V_{\text{кр}}^{-1} Q^{-1} A^*(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\sigma}(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \int_{V_{\text{кр}}} J_0[2i\bar{\sigma}(\varepsilon_1) \sqrt{T_1 T_2'}] \times \\ &\quad \times \exp[-(\bar{\sigma} + \mu)(T_1 + T_2')] dv, \end{aligned} \quad (7.3.43)$$

(множитель  $A^*(\mu)$ , как и в (7.2.47), появился в результате того, что  $\sigma(\varepsilon_1)$ , характеризующее распределение интенсивности в дифрагированном пучке, при наличии поглощения умножается в каждой точке  $\varepsilon_1$  на  $A^*(\mu)$ ). Численное интегрирование (7.3.43), проведенное Беккером и Коппенсом, позволило им аппроксимировать фактор  $y_s$  аналитическим выражением

$$y_s = \left[ 1 + 2X_{\mu} + \frac{A_{\mu}(\theta) X_{\mu}^2}{1 + B_{\mu}(\theta) X_{\mu}} \right]^{-1/2}, \quad (7.3.44)$$

в котором, в отличие от (7.3.32) и (7.3.33), параметры  $A_{\mu}$  и  $B_{\mu}$  оказываются зависящими от  $\mu$ , а параметр  $X_{\mu}$ , как и ранее, получается заменой  $\bar{T}$  на  $\bar{T}_{\mu}$ :

$$X_{\mu} = X \frac{\bar{T}_{\mu}}{\bar{T}}. \quad (7.3.45)$$

Значения коэффициентов  $A_\mu(\theta)$  и  $B_\mu(\theta)$  из уравнения (7.3.44) в зависимости от  $\sin \theta$  при разных величинах  $\mu R$  [99] (Распределение Гаусса)

$\mu R \backslash \sin \theta$	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
0,5	1,28 -0,008	1,27 -0,008	1,12 -0,002	1,02 0,005	0,91 0,010	0,78 0,014	0,65 0,018	0,52 0,028	0,35 0,038	0,20 0,042
1,0	1,28 -0,010	1,25 -0,010	1,05 -0,000	0,91 0,011	0,79 0,019	0,68 0,022	0,56 0,026	0,44 0,036	0,30 0,043	0,14 0,035
2,0	1,33 -0,013	1,30 -0,013	0,94 0,004	0,74 0,027	0,61 0,039	0,53 0,042	0,45 0,039	0,34 0,047	0,23 0,042	0,13 0,019
3,0	1,48 -0,018	1,43 -0,018	0,94 0,009	0,69 0,044	0,56 0,059	0,49 0,060	0,42 0,050	0,33 0,051	0,24 0,046	0,16 0,030
4,0	1,64 -0,021	1,59 -0,022	1,03 0,017	0,77 0,066	0,64 0,087	0,55 0,089	0,47 0,071	0,35 0,071	0,31 0,072	0,26 0,090

Примечание. В верхних строках таблицы указаны значения  $A_\mu(\theta)$ , в нижних — значения  $B_\mu(\theta)$ .

В таблицах 11 и 12 приведены значения  $A_\mu(\theta)$  и  $B_\mu(\theta)$ , необходимые для определения  $y_s$  в зависимости от  $\sin \theta$  при различных значениях  $\mu$  для гауссовского и лоренцовского законов распределений блоков мозаики в случае сферического кристалла радиуса  $R$ .

Таблица 12

Значения коэффициентов  $A_\mu(\theta)$  и  $B_\mu(\theta)$  из уравнения (7.3.44) в зависимости от  $\sin \theta$  при разных величинах  $\mu R$  [99] (Распределение Лоренца)

$\mu R \backslash \sin \theta$	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
0,5	0,31 0,14	0,30 0,14	0,26 0,15	0,23 0,16	0,18 0,16	0,12 0,14	0,05 0,09	0,00 0,00	-0,03 0,05	-0,30 0,49
1,0	0,32 0,14	0,31 0,14	0,25 0,16	0,19 0,18	0,13 0,18	0,06 0,13	0,00 —	-0,03 0,05	-0,08 0,08	-0,35 0,50
2,0	0,37 0,17	0,35 0,16	0,21 0,18	0,13 0,40	0,00 —	0,00 —	-0,10 0,30	-0,20 0,48	-0,37 0,63	-0,53 0,69
3,0	0,45 0,20	0,44 0,20	0,24 0,25	0,03 0,09	0,00 —	-0,06 0,14	-0,11 0,29	-0,20 0,49	-0,35 0,57	-0,44 0,60
4,0	0,58 0,24	0,56 0,24	0,32 0,37	0,07 0,40	0,00 —	-0,02 -0,03	-0,04 -0,02	-0,18 0,29	-0,21 0,29	-0,26 0,31

Примечание. В верхних строках таблицы указаны значения  $A_\mu(\theta)$ , в нижних — значения  $B_\mu(\theta)$ .

#### § 4. Сравнение формализмов Захариасена и Беккера—Коппенса

Несмотря на то что оба указанных формализма исходят из одних и тех же предпосылок — из дифференциальных уравнений переноса, связывающих изменения интенсивностей падающего и дифрагированного пучков по мере их прохождения в кристалле, они в определенных условиях приводят к существенно различным результатам. Это в основном обусловлено тем, что Захариасен вместо точного решения для функций  $\sigma(\varepsilon_1)$  и  $\varphi(\sigma)$ , входящих в экстинкционный фактор  $y$  (7.2.14), использовал приближенные решения. Приближенные значения для  $\sigma(\varepsilon_1)$  и  $\varphi(\sigma)$  (7.2.17) и (7.2.15) достаточно сильно отличаются от точных выражений (7.3.13) и (7.3.11), полученных Беккером и Коппенсом, и, что особенно важно, даже для кристаллов простых форм, в частности для образцов сферической формы (ср. для  $\sigma(\varepsilon_1)$  (7.2.17) и (7.3.14)).

Графическая иллюстрация различий функций  $\varphi(\sigma)$  в двух рассматриваемых формализмах показана на рис. 67, из которого видно, что совпадение приближения Захариасена с результатами Беккера и Коппенса имеет место лишь при малых значениях  $\sigma r$  ( $\sigma r \leq 0,5$ ). Кроме того, выражение (7.3.11) Беккера и Коппенса содержит «дополнительную» зависимость от угла  $\theta$ , что обуславливает различие результатов в практически важном участке спектра малых значений  $\theta$ . Вследствие этого разные формализмы приводят к разным конечным выражениям для первичной и вторичной экстинкций. Главной отличительной особенностью выражения (7.2.22) по сравнению с (7.3.21) является «дополнительная» зависимость от угла отражения, которая проявляется в третьем слагаемом

$$\frac{A(\theta)x^2}{1+B(\theta)x}$$

в экстинкционном факторе  $y$ , полученном Беккером и Коппенсом, а также в множителе  $\sin \theta$  в выражении для  $x$ , отсутствующем у Захариасена.

Таким образом, в работе [99] одному и тому же значению соответствуют различные  $y$ , определенные при разных  $\theta$  (см. рис. 64). Этот рисунок наглядно демонстрирует различие двух формализмов. Близость их поведения существует лишь для малых значений  $x$  ( $x \leq 0,4$ ), при дальнейшем же увеличении этого пара-

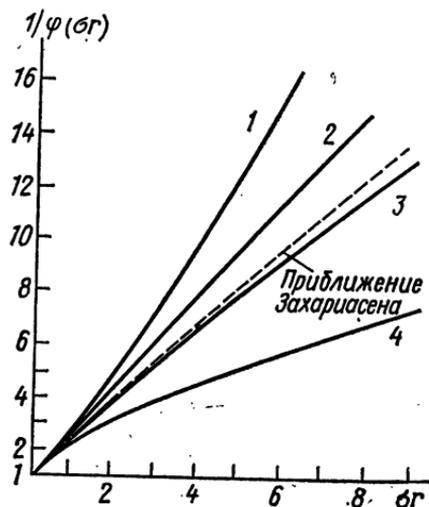


Рис. 67. График зависимости  $1/\varphi(\sigma r)$  для кристаллической сферы радиуса  $r$  как функции  $\sigma r$  при различных значениях  $\sin \theta$ : 1 — 0,05; 2 — 0,50; 3 — 0,70; 4 — 0,95

Значения тепловых ( $U$ ) и экстинкционных ( $g$  и  $r$ ) параметров кристалла  $\text{SrF}_2$ , уточненных при трех длинах волн\* в формализмах Захариасена (верхняя строка) и Беккера — Коппенса (нижняя строка) [102]

	Кристалл первого типа			Кристалл смешанного типа
	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_3$
$U_{\text{Sr}} (\text{Å}^2)$	0,00761(43) 0,00803(28)	0,00684(28) 0,00742(16)	0,00547(50) 0,00763(28)	0,00689(13)
$U_{\text{F}}$	0,01060(48) 0,01075(30)	0,01009(34) 0,01069(19)	0,00939(59) 0,01122(31)	0,01017(15)
$g \cdot 10^{-4}$	2,45(34) 1,64(11)	2,27(27) 1,75(09)	3,36(72) 2,35(18)	1,50(16)
$r$ (микрон)	—	—	—	9,6(07)
$R^{**}$	0,022 0,014	0,030 0,016	0,029 0,013	0,006
$R_w$	0,029 0,019	0,035 0,020	0,033 0,016	0,008
$R_2$	0,038 0,022	0,056 0,026	0,056 0,023	0,013
$R_{2w}$	0,058 0,038	0,070 0,040	0,068 0,031	0,017

\* Нейтронографический экспериментальный материал был получен при трех длинах волн:  $\lambda_1 = 0,746$ ;  $\lambda_2 = 0,865$ ;  $\lambda_3 = 1,077 \text{ Å}$ .

\*\*  $R = \frac{\sum |F_{\text{экс}}| - \kappa |F_{\text{выч}}|}{\sum |F_{\text{экс}}|}$ ,  $R_w = \left\{ \frac{\sum w (|F_{\text{экс}}| - \kappa |F_{\text{выч}}|)^2}{\sum w |F_{\text{экс}}|^2} \right\}^{1/2}$ ,  $R_2$  — соответствует  $R$ -фактору, основанному на уточнении по  $|F|^2$ .

метра степень расхождения результатов увеличивается, особенно в области малых и дальних углов  $\theta$ . Подставляя значение  $x \approx 0,4$  в (7.3.21) для малых углов дифракции  $\theta$  (для определенности возьмем  $\sin \theta \approx 0,2$ ), получаем  $y_p \approx 0,72$ , т. е. результаты двух формализмов оказываются близкими лишь при небольших величинах экстинкционного ослабления.

При рассмотрении вторичной экстинкции расхождение результатов, полученных в указанных случаях, обусловлено теми же

приближениями в рассмотрении Захариасена, о которых упоминалось выше. Отличие двух формализмов наглядно демонстрируют рис. 65 и 66 в случае двух вероятностных распределений Гаусса и Лоренца. И опять результаты совпадают при небольших значениях экстинкции ( $y_s \approx 0,72$ ), при увеличении же параметра  $X$  ( $X \geq 0,4$ ) степень расхождения экстинкционных факторов увеличивается (при определенном  $\sin \theta$ ).

Рассмотренные обстоятельства обуславливают получение в процессе структурного исследования не только отличных друг от друга значений уточняемых параметров экстинкции, но и, что особенно важно для изучения электронного распределения, различных тепловых параметров. В табл. 13 приведены значения экстинкционных и тепловых параметров для кристалла  $\text{SrF}_2$ , полученные в двух указанных формализмах<sup>1</sup>. Из таблицы видно, что отличие в экстинкционном параметре  $g$  влечет за собой отличие в изотропных тепловых параметрах  $U$ , которое наиболее ясно проявляется при длинах волн  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ .

Из сущности вывода фактора  $y$  в формализме Беккера—Коппенса ясно, что этот экстинкционный фактор более точно описывает процесс ослабления рентгеновских лучей по мере их прохождения в кристалле, чем в случае формализма Захариасена, что косвенно подтверждается и более низкими значениями  $R$ -факторов, приведенных в табл. 13. Поэтому использование результатов Беккера—Коппенса при изучении электронного распределения предпочтительно по сравнению с результатами Захариасена.

### § 5. Анизотропное рассмотрение экстинкции в формализме Беккера—Коппенса для кристаллов несферической формы

В предыдущем параграфе был рассмотрен изотропный вариант экстинкции в кристаллах. Действительно, при рассмотрении полагалось, что идеально мозаичный сферический кристалл состоит из отдельных совершенных сферически-симметричных доменов, характеризуемых радиусом  $r$ , а их ориентация по отношению к выбранному направлению описывается вероятностным изотропным законом Гаусса или Лоренца. Ясно, что такая модель является лишь первым приближением реального кристалла, который на самом деле в общем случае имеет форму многогранника и состоит из анизотропных блоков мозаики. При этом распределение блоков мозаики в пространстве тоже может быть анизотропным. Анизотропию экстинкции довольно просто можно учесть в кристалле эллипсоидальной формы, если считать, что он состоит из эллипсоидальных блоков, разориентированных относительно какого-либо выбранного направления.

<sup>1</sup> Как и в формализме Захариасена, определим, что кристалл относится к первому типу, если  $r\lambda^{-1} \gg g$ , и ко второму, если  $r\lambda^{-1} \ll g$ .

В принципе такое рассмотрение возможно провести в рамках формализмов как Захариасена, так и Беккера—Коппенса. В первом случае это было сделано в 1970 г. Коппенсом и Гамильтоном [103], во втором — в 1975 г. Беккером и Коппенсом [104]. Ниже анизотропная экстинкция рассмотрена в рамках формализма Беккера—Коппенса для кристаллов эллипсоидальной и многогранной форм. Сначала рассмотрим кристалл, имеющий форму эллипсоида с блоками мозаики также эллипсоидальной формы. Опишем форму блока уравнением общего вида:

$$\mathbf{P}^T \mathbf{E} \mathbf{P} = 1, \quad (7.5.1)$$

где трехмерный вектор  $\mathbf{P}$  представлен в форме матрицы-столбца; индекс «т» означает операцию транспонирования матрицы;  $\mathbf{E}$  — симметричная матрица третьего порядка.

Расстояние от центра эллипсоида до его поверхности зависит от направления вектора, вдоль которого необходимо определить это расстояние. В качестве таких векторов удобно выбрать векторы, характеризующие падающий  $\mathbf{u}_0$  и дифрагированный  $\mathbf{u}$  пучки. Тогда для них соответственно имеем

$$r_0 = (\mathbf{u}_0^T \mathbf{E} \mathbf{u}_0)^{-1/2}, \quad r = (\mathbf{u}^T \mathbf{E} \mathbf{u})^{-1/2}. \quad (7.5.2)$$

Полный набор значений  $r(\mathbf{u})$  позволяет восстановить размер эллипсоида, характеризующий блоки рассматриваемого кристалла, а также его ориентацию по отношению к выбранной системе координат. Естественно, что для этого, кроме направления вектора  $\mathbf{u}$ , необходимо также знать и элементы матрицы  $\mathbf{E}$

$$r^{-2}(\mathbf{u}) = E_{11}u_1^2 + E_{22}u_2^2 + E_{33}u_3^2 + 2E_{12}u_1u_2 + 2E_{23}u_2u_3 + 2E_{13}u_1u_3, \quad (7.5.3)$$

где  $u_1, u_2, u_3$  — компоненты вектора  $\mathbf{u}$  в выбранной системе координат.

Задачу определения размеров эллипсоида блока мозаики можно также решить, если квадратичную форму

$$\Phi(u_1, u_2, u_3) = E_{11}u_1^2 + E_{22}u_2^2 + E_{33}u_3^2 + 2E_{12}u_1u_2 + 2E_{23}u_2u_3 + 2E_{13}u_1u_3 \quad (7.5.4)$$

преобразовать к каноническому виду

$$\Phi(y_1, y_2, y_3) = \lambda_1 y_1^2 + \lambda_2 y_2^2 + \lambda_3 y_3^2, \quad (7.5.5)$$

тогда  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  оказываются непосредственно связаны с величинами главных полуосей эллипсоида ( $y_1, y_2$  и  $y_3$  — компоненты вектора  $\mathbf{u}$  в новой системе координат).

Последняя задача является задачей линейной алгебры и сводится к нахождению собственных значений  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  матрицы  $\mathbf{E}$  посредством решения характеристического уравнения (см., например, [105]):

$$\det(\mathbf{E} - \lambda \mathbf{I}) = 0, \quad (7.5.6)$$

где  $\mathbf{I}$  — единичная матрица.

Таким образом, для определения размера эллипсоида блоков мозаики необходимо знать матричные элементы  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$ ,  $E_{21}$ ,  $E_{23}$  и  $E_{13}$ . Естественно ввести эти элементы в схему МНК и рассматривать их как уточняемые параметры. При вычислении фактора  $y_s$ , ответственного за явление вторичной экстинкции, как уже было сказано выше, необходимо ввести в рассмотрение анизотропный закон углового распределения блоков мозаики. В указанном формализме это распределение описывается:

1) анизотропным законом Гаусса

$$W(\varepsilon_1, \mathbf{D}) = \det(\mathbf{Z})^{1/2} 2^{3/2} \exp(-2\pi\varepsilon_1^2 \mathbf{D}^T \mathbf{Z} \mathbf{D}) \quad (7.5.7)$$

с параметром анизотропии

$$g(\mathbf{D}) = (\mathbf{D}^T \mathbf{Z} \mathbf{D})^{1/2} \quad (7.5.8)$$

( $\mathbf{D}$  — единичный вектор, нормальный к дифракционной плоскости, определяемой векторами  $\mathbf{u}_0$  и  $\mathbf{u}$ , а поверхность мозаичного разупорядочения в пространстве описывается эллипсоидом);

2) анизотропным законом Торнлея и Нельмаса [106]

$$W'(\varepsilon_1, \mathbf{D}) = (\mathbf{D}^T \mathbf{Y} \mathbf{D})^{-1/2} 2^{1/2} \exp\left(-\frac{2\pi\varepsilon_1^2}{\mathbf{D}^T \mathbf{Y} \mathbf{D}}\right),$$

$$g'(\mathbf{D}) = (\mathbf{D}^T \mathbf{Y} \mathbf{D})^{-1/2}; \quad (7.5.9)$$

3) анизотропным законом Лоренца двух видов:

$$W(\varepsilon_1, \mathbf{D}) = \frac{2(\mathbf{D}^T \mathbf{Z} \mathbf{D})^{1/2}}{1 + 4\pi^2 \varepsilon_1^2 \mathbf{D}^T \mathbf{Z} \mathbf{D}}, \quad (7.5.10)$$

$$g(\mathbf{D}) = (\mathbf{D}^T \mathbf{Z} \mathbf{D})^{1/2};$$

$$W'(\varepsilon_1, \mathbf{D}) = \frac{2(\mathbf{D}^T \mathbf{Y} \mathbf{D})^{-1/2}}{1 + 4\pi^2 \varepsilon_1^2 (\mathbf{D}^T \mathbf{Y} \mathbf{D})^{-1}}, \quad (7.5.11)$$

$$g'(\mathbf{D}) = (\mathbf{D}^T \mathbf{Y} \mathbf{D})^{-1/2}.$$

Теперь перейдем к вопросу о том, как меняются выведенные уравнения для основных функций  $\sigma(\varepsilon_1)$  и  $\varphi(\bar{\sigma})$  при переходе от сферического кристалла к эллипсоидальному. Для ответа на этот вопрос необходимо рассмотреть трансформацию эллипсоида в сферу. Одним из возможных путей такой трансформации является деформация в направлении трех главных полуосей эллипсоида, имеющих размеры  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$ . Действительно, если каждую полуось эллипсоида деформировать в  $(R/a_i)$  раз ( $i=1, 2, 3$ ), то первоначальный эллипсоид

$$\frac{p_1^2}{a_1^2} + \frac{p_2^2}{a_2^2} + \frac{p_3^2}{a_3^2} = 1 \quad (7.5.12)$$

превращается в сферу радиуса  $R$

$$p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = R^2 \quad (7.5.13)$$

( $p_i$  — компоненты вектора вдоль осей координат  $a_i$ ). При этом координаты  $p_i$  точки трансформируются в координаты  $g_i$ :

$$g_i = \frac{R}{a_i} p_i \quad (i = 1, 2, 3.), \quad (7.5.14)$$

и, следовательно, векторы  $u_0$  и  $u$ , характеризующие направление падающего и дифрагированного лучей в эллипсоидальном кристалле, трансформируются в новые векторы  $u'_0$  и  $u'$  в сферическом кристалле, с новым углом  $2\theta'$ , кроме того, изменяются длины расстояний вдоль  $u_0$  и  $u$ . Действительно, если обозначить длины путей вдоль  $u_0$  и  $u$  в эллипсоиде через  $T_1$  и  $T_2'$ , то после трансформации для сферического кристалла получаем

$$S_1 = \frac{T_1}{\kappa_1}, \quad S_2' = \frac{T_2'}{\kappa_2}, \quad (7.5.15)$$

где  $\kappa_1 = \frac{r_0}{R}$ ;  $\kappa_2 = \frac{r}{R}$ ;  $r_0$  и  $r$  — расстояния от центра эллипсоида до его поверхности вдоль векторов  $u_0$  и  $u$  соответственно;  $S_1$  и  $S_2'$  — длины путей в сферическом кристалле вдоль векторов  $u'_0$  и  $u'$  (рис. 68). Теперь становится ясным, как меняется выражение (7.3.13) для  $\sigma(\epsilon_1)$  при переходе от сферы к эллипсоиду. Так как в (7.3.13)

$$\alpha = \frac{l \sin \theta}{\lambda},$$

где  $l$  — толщина кристалла вдоль дифракционного пучка, то при переходе от сферы к эллипсоиду необходимо заменить  $l$  на  $l\kappa_2$  и, следовательно:

$$\begin{aligned} \sigma_E(\epsilon_1) &= Q\kappa_2\alpha V_{\text{сфера}}^{-1} \int_{\text{сфера}} \frac{\sin^2(\pi\kappa_2\epsilon_1\alpha)}{(\pi\kappa_2\epsilon_1\alpha)^2} dv = \\ &= \kappa_2\sigma_{\text{сфера}}(\kappa_2\epsilon_1). \end{aligned} \quad (7.5.16)$$

Аналогично рассуждая, для функции  $\varphi_E(\bar{\sigma}, \theta)$  имеем

$$\begin{aligned} \varphi_E(\bar{\sigma}, \theta) &= V_{\text{сфера}}^{-1} \int_{\text{сфера}} \exp[-\bar{\sigma} \times \\ &\times (\kappa_1 S_1' + \kappa_2 S_2')] \times \\ &\times J_0(2i\bar{\sigma} \sqrt{\kappa_1 \kappa_2} \sqrt{S_1 S_2'}) dv_{\text{сфера}}. \end{aligned} \quad (7.5.17)$$

Для вычисления экстинкционного

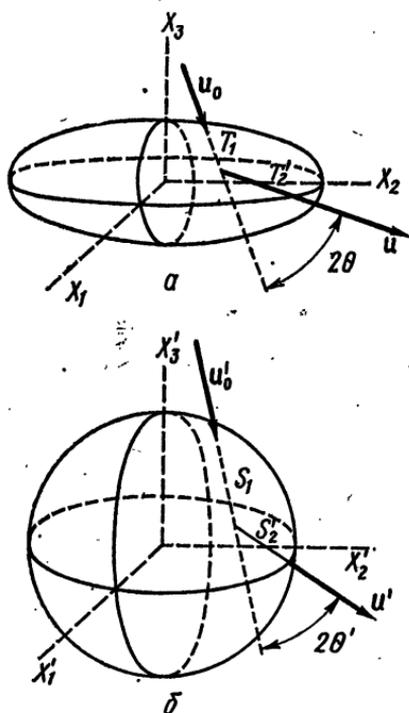


Рис. 68. а — Направления первичного и дифрагированного пучков в эллипсоидальном кристалле; б — трансформация эллипсоида в сферу

фактора  $y_p$  в рассматриваемом анизотропном случае подобно (7.3.20) правомерна запись

$$y_p = Q^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_E(\varepsilon_1) \Phi_E(\sigma) d\varepsilon_1 = \frac{3}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\gamma) \Phi \left[ \frac{x_p}{r(\mathbf{u})} f(\gamma) \right] d\gamma, \quad (7.5.18)$$

и, таким образом, аналитическая зависимость (7.3.21)  $y_p = y_p(x_p, \theta)$  сохраняется с соответствующей заменой  $r$  на  $r(\mathbf{u})$ . Итак, экстинкционный параметр  $x_p$  принимает вид:

$$x_p = \sigma_E(0) r(\mathbf{u}) = \bar{Q} \alpha r(\mathbf{u}),$$

$$\bar{\alpha} = \frac{3}{4} \beta = \frac{3}{2} (\mathbf{u}^T \mathbf{E} \mathbf{u})^{-1/2} \frac{\sin 2\theta}{\lambda}. \quad (7.5.19)$$

Для экстинкционного фактора  $y_s$  в рассматриваемом случае можно записать (см. выражение (7.3.43)):

$$y_s = V_{\text{сфера}}^{-1} Q^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\sigma}(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \int_{\text{сфера}} \exp[-\bar{\sigma}(\kappa_1 S_1 + \kappa_2 S_2)] \times$$

$$\times J_0(2i\bar{\sigma} \sqrt{\kappa_1 \kappa_2} \sqrt{S_1 S_2}) dv_{\text{сфера}}; \quad (7.5.20)$$

сделаем замену

$$\kappa = (\kappa_1 \kappa_2)^{1/2} = (r_0 r)^{1/2} R^{-1}, \quad (7.5.21)$$

$$\rho = \left( \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right)^{1/2} = \left( \frac{r_0}{r} \right)^{1/2}.$$

и выражение для  $y_s$  переписывается в виде

$$y_s = V_{\text{сфера}}^{-1} Q^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{\sigma}(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 \int_{\text{сфера}} \exp[-\kappa \bar{\sigma}(\rho S_1 + \rho^{-1} S_2)] \times$$

$$\times J_0(2i\kappa \bar{\sigma} \sqrt{S_1 S_2}) dv_{\text{сфера}}. \quad (7.5.22)$$

Численное интегрирование (7.5.22), проведенное Беккером и Коппенсом, показало, что экстинкционный фактор  $y_s$  может быть описан выражением (7.3.44) с соответствующей заменой  $X$  на

$$X_s = \frac{2}{3} Q \alpha_{G,L} \bar{T}_{\text{сфера}} \frac{\kappa}{2} (\rho + \rho^{-1}), \quad (7.5.23)$$

которое включает в себя эффекты анизотропии как в виде члена  $\frac{\kappa}{2} (\rho + \rho^{-1})$  (анизотропия внешней формы), так и в виде  $r(\mathbf{u})$  и  $g(\mathbf{D}) (g'(\mathbf{D}))$ , входящих в выражение  $\alpha_{G,L}$ . Последние являются анизотропными обобщениями параметров  $r$  и  $g$ , рассматриваемых как уточняемые в изотропном варианте теории Беккера и Коппенса.

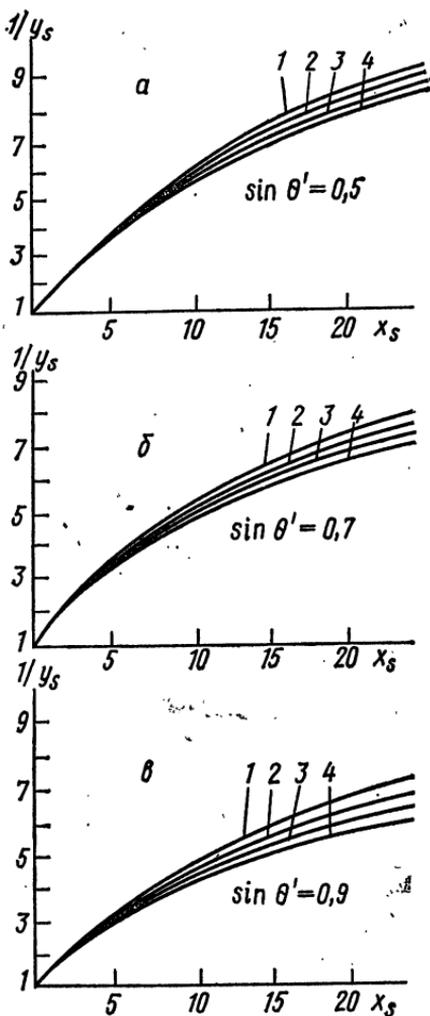


Рис. 69. Зависимость  $1/y_s$  от  $X_s$  для эллипсоидального кристалла при различных значениях  $\theta'$  и  $\rho$ .  $\rho=2,0; 1,7; 1,4$  и  $1,0$  для кривых 1, 2, 3 и 4 соответственно (распределение Лоренца)

ной степенью точности ( $\leq 2\%$ ) возможно воспользоваться ранее рассмотренным сферическим приближением, т. е.  $y_s = y_s^{\text{сфера}}(X_s, \theta)$ , однако, используя в нем в качестве средней длины пути рентгеновских лучей в кристалле  $\bar{T}$  значения, соответствующие реальному исследуемому многогранному кристаллу.

<sup>1</sup> Под анизотропией внешней формы кристалла здесь следует понимать отношение максимального и минимального размеров кристалла.

Выражение (7.5.23) дает зависимость  $X_s$ , а через него и экстинкционного параметра  $y_s$  от  $r_0$  и  $r$ , зависящих от размеров рассматриваемого эллипсоидального кристалла. Результаты зависимости  $1/y_s$  от  $X_s$  при разных значениях угла  $\theta'$  и параметра  $\rho$ , характеризующего анизотропию внешней формы кристалла, полученные Беккером и Коппенсом, приведены на рис. 69. Функциональные зависимости  $1/y_s$  от  $X_s$  для всех других рассмотренных выше распределений мозаичной разупорядоченности блоков в кристалле оказываются близкими приведенному на рис. 69 лоренцову распределению. Так как экстинкционные эффекты обычно малы для больших углов отражения, то из рис. 69 следует вывод, что зависимость  $y_s$  от  $\rho$  можно пренебречь при  $\rho \leq 1,4$ , т. е. когда анизотропия внешней формы кристалла оказывается меньше, чем  $2 \left( \rho^2 = \frac{r_0}{r} \leq 2 \right)^1$ .

Реальный кристалл, как правило, является многогранным и плохо описывается эллипсоидом. В результате численных экспериментов, проведенных с кристаллом тетрацианоэтилена, имеющего форму параллелепипеда с размерами  $2,1 \times 2,6 \times 3,2$  мм, Беккер и Коппенс пришли к выводу, что для образцов произвольной формы, чья анизотропия меньше двух, для определения экстинкционного фактора  $y_s$  с достаточ-

Таким образом, учет анизотропии формы блоков мозаики и их пространственного углового распределения в кристалле приводит как к усложнению формализма, так и к увеличению числа уточняемых параметров в МНК при нахождении экстинкционного фактора. Действительно, если кристалл относится к первому типу, для которого доминирует угловое мозаичное распределение блоков, то для получения вероятностного закона распределения в процессе МНК необходимо определить шесть элементов матрицы  $Z(Y)$  (см. выражения (7.5.7)—(7.5.11)). Переход от компонент  $Z_{ij}(Y_{ij})$  к эллипсоидам, характеризующим анизотропию степени разупорядоченности блоков мозаики, может быть осуществлен описанным выше способом.

Для кристалла, относящегося ко второму типу, уточнению подлежат шесть элементов матрицы  $E$  (см., выражение (7.5.3)), если же исследуемый кристалл принадлежит к промежуточному типу, то в общем случае число уточняемых параметров увеличивается до двенадцати.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., 1950.
2. Бокй Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М., 1964, т. 1.
3. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., 1960, т. II.
4. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978.
5. Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М., 1980.
6. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л., 1973.
7. Асланов Л. А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. М., 1983.
8. International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham, 1962—1967, vol. I—IV.
9. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М., 1950, с. 170.
10. Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений. М., 1982, с. 58.
11. Шубников А. В. — В кн.: БСЭ. Изд. 3-е. 1971, т. 5, с. 509.
12. БСЭ. Изд. 3-е. 1971, т. 4, с. 68.
13. Bragg W. L. — Proc. Camb. Phil. Soc. 1913, vol. 17, part 1, p. 43.
14. Wulff G. — Physik Zeit., 1913, Bd 14, S. 217. (Имеется перевод в кн.: Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.—Л., 1952, с. 133.)
15. Брагг У. Х., Брагг У. Л. Рентгеновские лучи и строение кристаллов. М., 1916, с. 7.
16. Вульф Г. В. Жизнь кристаллов. М., 1922, с. 38.
17. Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.—Л., 1952, с. 326.
18. Новоселов С. И. Специальный курс тригонометрии. М., 1959, гл. 7.
19. Бургер М. Рентгеновская кристаллография. М., 1948.
20. Китайгородский А. И. Теория структурного анализа. М., 1957.
21. Пискунов Н. С. Дифференциальное и интегральное вычисления. М., 1968, т. 1, с. 331.
22. Яворский И. В. Отображение симметрии физического пространства в пространство Фурье. М., 1964.
23. Васильев Д. М. Физическая кристаллография. М., 1972.
24. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. М., 1979, т. 1, с. 105.
25. Ramachandran G. N., Srinivasan R. Fourier Methods in Crystallography. N. Y., 1970.
26. Окава Y. Anomalous Dispersion in Diffraction Studies: An Introduction. — In: Crystallographic Computing. Proceedings of the 1969 International Sum-

- mer School on Crystallographic Computing / Ed. F. R. Ahmed. Munksgaard, 1970, p. 127.
27. Coppens P. — *J. Appl. Crystallography*, 1974, vol. 7, part 3, p. 315.
  28. Willis B. T. M., Pryor A. W. *Thermal Vibrations in Crystallography*. N. Y., 1975.
  29. Ильин В. А., Поздняк Э. Г. *Линейная алгебра*. М., 1978.
  30. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Механика*. М., 1958.
  31. Цидильковский И. М. *Электроны и дырки в полупроводниках*. М., 1972, гл. 1, 2.
  32. Давыдов А. С. *Теория твердого тела*. М., 1976.
  33. Peterse W. J. A. M., Palm J. H. — *Acta Cryst.*, 1966, vol. 20, p. 147.
  34. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. *Основы кристаллофизики*. М., 1975.
  35. Nicklow R. M., Young R. A. — *Phys. Rev.*, 1966, vol. 152, p. 591.
  36. Cooper M. J., Rouse K. D., Willis B. T. M. — *Acta Cryst.*, 1968, vol. A24, p. 484.
  37. Keating D., Nunes A., Batterman B. W., Hastings J. — *Phys. Rev.*, 1971, vol. B4, p. 2472.
  38. Hahn H., Ludwig W. — *Z. Phys.*, 1961, vol. 161, p. 404.
  - 38a. Wolfe Cr. A., Goodman B. — *Phys. Rev.*, 1969, vol. 178, p. 1171.
  39. Maradudin A. A., Flinn P. A. — *Phys. Rev.*, 1963, vol. 129, p. 2529.
  40. Johnson C. K. — In: *Thermal Neutron Diffraction* / Ed. B. T. M. Willis. N. Y., 1970, p. 132.
  41. Willis B. T. M. — *Acta Cryst.*, 1969, vol. A25, p. 227.
  42. Dawson B. — *Proc. Roy. Soc.*, 1967, vol. A298, p. 255.
  43. McDonald D. L. — *Acta Cryst.*, 1967, vol. 23, p. 185.
  44. Cooper M. J., Rouse K. D. — *Acta Cryst.*, 1973, vol. A29, p. 514.
  45. Dawson B., Willis B. T. M. — *Proc. Roy. Soc.*, 1967, vol. A298, p. 307.
  46. Trucano P., Batterman B. W. — *Phys. Rev.*, 1972, vol. B6, p. 3659.
  47. Field D. W. — *Physica Status Solidi*, 1978, vol. A47, part 2, p. 651.
  48. Birss R. R. *Selected topics in solid state physics*. Amsterdam, 1964, vol. 3.
  49. Finger L. W., Haren R. M., Yagi T. — *Amer. Mineral.*, 1969, vol. 64, p. 1002.
  50. Marumo F., Isobe M., Akimoto S. — *Acta Cryst.*, 1977, vol. B33, p. 713.
  51. Cruckshank D. W. J. — *Acta Cryst.*, 1956, vol. 9, p. 754.
  52. Pawley G. S. — *Acta Cryst.*, 1963, vol. 16, p. 1204.
  53. Schomaker V., Trueblood K. N. — *Acta Cryst.*, 1968, vol. B24, p. 63.
  54. Шувалов Л. А., Урусовская А. А., Желудев И. С. и др. *Современная кристаллография*. М., 1981, т. 4.
  55. Pawley G. S. — In: *Advances in Structure Research by Diffraction Methods* / Ed. W. Hoppe, R. Mason, 1972, vol. 4, p. 32.
  56. Cruckshank D. W. J. — *Acta Cryst.*, 1961, vol. 14, p. 896.
  57. Duckworth J. A. K., Willis B. T. M., Pawley G. S. — *Acta Cryst.*, 1970, vol. A26, p. 263.
  58. Seymour R. S., Pryor A. W. — *Acta Cryst.*, 1970, vol. B26, p. 1487.
  59. Scherlinger C. — *Acta Cryst.*, 1979, vol. A35, p. 838.
  60. Scherlinger C. — *Acta Cryst.*, 1978, vol. A34, p. 702.
  61. Cochran W. — *Acta Cryst.*, 1969, vol. A25, p. 95.
  62. Nilsson N. — *Ark. Fysik.*, 1957, vol. 12, p. 247.
  63. Cooper M. J., Rouse K. D. — *Acta Cryst.*, 1968, vol. A24, p. 405.
  64. McWeeny R. — *Acta Cryst.*, 1951, vol. 4, p. 513.
  65. McWeeny R. — *Acta Cryst.*, 1952, vol. 5, p. 463.
  66. McWeeny R. — *Acta Cryst.*, 1953, vol. 6, p. 631.
  67. McWeeny R. — *Acta Cryst.*, 1954, vol. 7, p. 180.
  68. Dawson B. — *Proc. Roy. Soc.*, 1967, vol. A298, p. 264.
  69. Kurki-Suonio K. — *Acta Cryst.*, 1968, vol. A24, p. 379.
  70. Hirshfeld F. L. — *Israel J. Chem.*, 1977, vol. 16, p. 226.

71. Stewart R. F. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 4569.
72. Stewart R. F. — Acta Cryst., 1976, vol. A32, p. 565.
73. Hansen N. K., Coppens P. — Acta Cryst., 1978, vol. A34, p. 909.
74. Stewart R. F. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 2485.
75. Huzinaga S. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 1293.
76. Huzinaga S., Sakai Y. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 1371.
77. Tavouksoglou A. N., Huzinaga S. — J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, p. 1385.
78. Соболевман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1977, с. 68—71.
79. Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Основы теории специальных функций. М., 1974, с. 226—285.
80. Cromer D. T., Larson A. C. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 176.
81. Larson A. C., Cromer D. T. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 185.
82. Hehre W. J., Stewart R. F., Pople J. A. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 2657.
83. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., 1974, с. 787.
84. Chen R., Trucano P., Stewart R. F. — Acta Cryst., 1977, vol. A33, p. 823.
85. Claassen A. — Phil. Mag., 1930, vol. 9, p. 57.
86. Bradley A. J. — Proc. Phys. Soc., 1935, vol. 47, p. 879.
87. Bond W. L. — Acta Cryst., 1959, vol. 12, p. 375.
88. Weber K. — Acta Cryst., 1967, vol. 23, p. 720.
89. Evans H. T., Ekstein M. G. — Acta Cryst., 1952, vol. 5, p. 540.
90. Busing W. R., Levy H. A. — Acta Cryst., 1957, vol. 10, p. 180.
91. De Meulenaer J., Tompa H. — Acta Cryst., 1965, vol. 19, p. 1014.
92. Albrecht G. — Rev. Sci. Instr., 1939, vol. 10, p. 221.
93. Справочник по специальным функциям / Под ред. А. Абрамовича, И. Стигана. М., 1979, с. 710.
94. Hendershof O. P. — Rev. Sci. Instr., 1937, vol. 8, p. 324.
95. Ho'wells R. G. — Acta Cryst., 1950, vol. 3, p. 366.
96. Coppens P., de Meulenaer J., Tompa H. — Acta Cryst., 1967, vol. 22, p. 601.
97. Darwin C. G. — Phil. Mag., 1914, vol. 27, p. 675.
98. Zachariasen W. H. — Acta Cryst., 1967, vol. 23, p. 558.
99. Becker P. J., Coppens P. — Acta Cryst., 1974, vol. A30, p. 129.
100. Грандштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1971.
101. Мурадян Л. А., Симонов В. И. — Кристаллография, 1974, т. 19, с. 1148.
102. Becker P. J., Coppens P. — Acta Cryst., 1974, vol. A30, p. 148.
103. Coppens P., Hamilton W. C. — Acta Cryst., 1970, vol. A26, p. 71.
104. Becker P. J., Coppens P. — Acta Cryst., 1975, vol. A31, p. 417.
105. Смирнов В. И. Курс высшей математики. М., 1974, т. III, ч. 1.
106. Thornley F. R., Nelmes R. J. — Acta Cryst., 1974, vol. A30, p. 748.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Список основных обозначений . . . . .	5
Тема 1. Рассеяние рентгеновских лучей свободным электроном и атомом . . . . .	11
§ 1. Рассеяние рентгеновских лучей свободным электроном. Поляризационный фактор . . . . .	11
§ 2. Рассеяние рентгеновских лучей атомом. Функция атомного рассеяния (атомная амплитуда) . . . . .	15
§ 3. Дисперсионные поправки к атомной амплитуде . . . . .	22

Тема 2. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом . . . . .	26
§ 1. Рассеяние рентгеновских лучей «простым» кристаллом. Интерференционный фактор . . . . .	26
§ 2. Дифракция как отражение . . . . .	29
§ 3. Обратная решетка и обратное изображение . . . . .	33
§ 4. Рассеяние рентгеновских лучей «сложным» кристаллом. Структурная амплитуда . . . . .	40
§ 5. Интегральная интенсивность дифрагированных лучей. Фактор Лоренца . . . . .	43
Тема 3. Симметрия $ F ^2$ -тела и ее связь с симметрией кристаллической структуры . . . . .	61
§ 1. Правила погасаний рефлексов . . . . .	61
§ 2. Эквивалентные рефлексы . . . . .	65
§ 3. Соотношения между функциями атомного рассеяния при наличии элементов симметрии . . . . .	78
§ 4. Аномальное рассеяние рентгеновских лучей. Симметрия дифракционной картины . . . . .	82
Тема 4. Влияние теплового движения атомов на интенсивность рентгеновских дифракционных отражений . . . . .	90
§ 1. Тепловые колебания. Основные понятия . . . . .	91
§ 2. Выражение для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при учете тепловых колебаний атомов . . . . .	97
§ 3. Температурный фактор в гармоническом приближении . . . . .	102
§ 4. Ангармонический температурный фактор . . . . .	110
§ 5. Температурный фактор молекулярных кристаллов. Модель жесткого тела (The rigid-body model) . . . . .	129
§ 6. Тепловое диффузное рассеяние . . . . .	141
Тема 5. Учет анизотропии распределения электронной плотности атомов в кристаллах. Мультипольное разложение . . . . .	147
§ 1. Общее рассмотрение . . . . .	148
§ 2. Обобщенные рентгеновские факторы рассеяния $X_{\mu\nu}(S, R)$ . . . . .	150
§ 3. Мультипольное разложение электронной плотности в модели псевдоатомов . . . . .	157
Тема 6. Учет поглощения рентгеновских лучей в кристалле . . . . .	162
§ 1. Общее рассмотрение . . . . .	162
§ 2. Факторы пропускания для цилиндрического и сферического кристаллов . . . . .	165
§ 3. Расчетные методы определения факторов пропускания для ограненных кристаллов . . . . .	169
Тема 7. Явление первичной и вторичной экстинкций в кристалле . . . . .	182
§ 1. Общее рассмотрение . . . . .	183
§ 2. Формализм Захариасена . . . . .	185
§ 3. Первичная и вторичная экстинкции в формализме Беккера—Коппенса . . . . .	195
§ 4. Сравнение формализмов Захариасена и Беккера—Коппенса . . . . .	205
§ 5. Анизотропное рассмотрение экстинкции в формализме Беккера—	207
Литература . . . . .	213

Л.А.Асланов  
Е.Н.Треушников

# ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

---

(РАССМОТРЕНИЕ В ОБЪЕМЕ,  
НЕОБХОДИМОМ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ)

*Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР в качестве  
учебного пособия для студентов химических  
специальностей высших учебных заведений*



**Издательство  
Московского  
университета  
1985**