

# ПРЕЦИЗИОННЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ

В. Г. ЦИРЕЛЬСОН

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

## ACCURATE X-RAY CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS

V. G. TSIRELSON

*The method allowing to reconstruct the electron density and characteristics of the anharmonic thermal motion in a crystal from the results of accurate X-ray diffraction measurements is examined. The use of this information in the studies of a chemical bond, as well as a mechanism of structural phase transitions is demonstrated.*

*Рассмотрен метод, позволяющий восстановить из данных точных рентгенодифракционных измерений распределение электронной плотности и характеристики ангармонического теплового движения атомов в кристалле. Показано, как эта информация используется для изучения химической связи, межатомных взаимодействий и механизма фазовых переходов.*

[www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)

Открытые в 1895 году В.К. Рентгеном X-лучи занимают особое место в истории науки. Волновые свойства, обуславливающие дифракцию на периодических структурах, высокая проникающая способность, многообразие механизмов взаимодействия с веществом, а также простота регистрации привели к широкому применению рентгеновских лучей в физике, химии, медицине и технике. Казалось бы, все возможности использования рентгеновского излучения за минувшее столетие были исчерпаны. Однако развитые в последнее десятилетие рентгеновская томография в медицине, анализ протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) в химии, поверхностная структурно-чувствительная рентгеновская спектроскопия и прецизионный рентгеноструктурный анализ в физике и химии твердого тела показали, что это не так. Краткий очерк последнего направления и представлен в данной статье.

## НЕМНОГО ИСТОРИИ

В основе рентгеноструктурного анализа лежит открытое в 1912 году М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом явление дифракции рентгеновских лучей на кристалле. Обладая трехмерной периодичностью, кристалл действует как дифракционная решетка, созданная плоскопараллельными массивами атомов (аналогия с оптикой очевидна). Поэтому рассеянное излучение наблюдается лишь вдоль определенных направлений, определяемых формулой Вульфа—Брэгга. М. Лауэ и У. Брегг, используя классические представления, связали атомы в узлах кристаллической решетки с дипольными гармоническими осцилляторами, колеблющимися под действием рентгеновского пучка и когерентно (без изменения частоты) переизлучающими волны в процессе колебаний. Вторичные волны интерферируют, усиливая интенсивность излучения в одних направлениях и гася его в других. Дифракционная картина зависит от взаимного расположения и рассеивающей способности атомов, которая, как было найдено, определяется

электронной плотностью (ЭП) и пропорциональна атомному номеру элемента. Длина волны рентгеновского излучения  $\lambda \leq 1 \text{ \AA}$  сопоставима с межатомными расстояниями, поэтому, анализируя дифракционную картину, можно установить химический состав кристалла и координаты атомов в его элементарной ячейке.

Эти соображения позволили У.Г. Брэггу и У.Л. Бреггу, расшифровавшим строение первых кристаллов (ими были алмаз и сфалерит  $\text{ZnS}$ ), создать рентгеноструктурный анализ, открыв этим окно в удивительный мир. Поразительно, но этот метод до недавнего времени оставался в общих чертах тем же самым, что и в 20-е годы: прогресс в технике эксперимента, усовершенствование и компьютеризация методов анализа дифракционной картины лишь многократно увеличили его мощь, не затронув принципов. Причина этого проста. Традиционной задачей рентгеноструктурного анализа было и остается установление атомной структуры кристаллов, и здесь успехи этого метода огромны. Подход Лауэ—Брэгга решение этой задачи обеспечил. Квантовая теория рассеяния Валлера—Хартри—Дебая лишь подтвердила правомерность используемых классических представлений, показав, что некогерентные эффекты слабо влияют на получаемые координаты атомов. Поэтому развитая позднее физиками квантовая электродинамика осталась вне внимания практиков рентгеноструктурного анализа.

Тепловое движение атомов, уменьшающее, как показал Дебай, величину интенсивности, долгое время рассматривалось лишь как искажающий фактор, подлежащий коррекции. В итоге и внедрение автоматических дифрактометров, и усовершенствование методов определения строения кристаллов были направлены на расшифровку все более сложных кристаллических структур с возрастающей точностью за минимальное время. И задача эта была решена блестяще. Измерения нескольких сот интенсивностей с точностью 5–10% и моделирования атомов в кристалле в виде сферических частиц, колеблющихся гармонически, оказалось достаточно, чтобы определять координаты атомов с погрешностью  $\pm 0,005 \text{ \AA}$  (исключая слаборассеивающий рентгеновские лучи атом водорода). В результате рентгеноструктурный анализ монокристаллов превратился в рутинную процедуру, почти полностью перепорученную компьютеру, а автоматический рентгеновский дифрактометр стал частью интерьера лабораторий химиков, биологов, минералогов и материаловедов.

Академик Н.В. Белов так констатировал сложившуюся ситуацию: “Вот уже полвека существует (рентгенографический) анализ атомной структуры кристаллов с результатами, исключительно ценными для кристаллографа и минералога, но мало используемыми в физике твердого тела, хотя несомненно, что рентгенографиче-

ский анализ создан физиками и им же принадлежит все то, что относится к методике эксперимента, приемам его наиболее полного использования. И тем не менее самими результатами своих анализов, обычно уходящими вонне, физик, как правило, мало интересуется...”

К середине 70-х годов, однако, стало ясно, что информация, содержащаяся в рентгеновском излучении, рассеянном кристаллом, извлекается далеко не полностью. Действительно, упругое когерентное рассеяние рентгеновских лучей обусловлено средним по тепловому движению (динамическим) распределением электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ . Разделив в рамках той или иной структурной модели кристалла динамическую ЭП на колеблющиеся атомные фрагменты, включающие ядра, можно определить координаты точек равновесия этих фрагментов и характеристики их смещений в разных направлениях от равновесия. Именно эти величины отождествляются с атомными координатами и тепловыми параметрами. Обеспечив надлежащую точность эксперимента и учитывая в структурной модели несферичность атомов в кристалле и ангармонизм их теплового движения, можно не только повысить точность определения положений атомов, но и получить как физически значимые параметры их тепловых гармонических и ангармонических колебаний, так и трехмерное непрерывное распределение ЭП.

Тепловые параметры связаны с характеристиками, фигурирующими в динамической теории кристаллической решетки, а ЭП, как показано П. Хоэнбергом и У. Коном, полностью определяет все свойства основного электронного состояния атомов, молекул и кристаллов. Она также является основной переменной в квантово-механической теории функционала плотности, описывающей электронные свойства веществ, а характеристики ЭП входят в различные физические модели. И наконец, ЭП определяет особенности кристаллического поля и химическую связь в веществе.

Какова же должна быть точность эксперимента, чтобы изучать малые эффекты химической связи, межмолекулярного взаимодействия или ангармонизма теплового движения? Теоретические оценки показывают, что для этого необходимо измерять интенсивности отражений с точностью ~1%. Рентгеноструктурный анализ в сложившемся виде такой точности не обеспечивал, и усилия, затраченные на исправление ситуации, привели к созданию прецизионного рентгеноструктурного анализа.

## ЧТО ИЗМЕРЯЮТ

Извлечение структурной информации из дифракционной картины представляет собой решение так называемой обратной задачи дифракции в специфической,

однако, постановке. Чтобы ее решить, прежде всего необходимо в рамках той или иной структурной модели кристалла сформулировать прямую задачу дифракции и связать данные измерений с ЭП и параметрами атомного теплового движения. Приступая к этому, принимают, что один рентгеновский фотон когерентно рассеивается одним электроном, а интерференция и поглощение излучения в кристалле отсутствуют. При этих предположениях, как показывает анализ, интересующая нас информация содержится в фурье-образе динамической ЭП-структурной амплитуды

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

( $\mathbf{q}$  — вектор рассеяния,  $V$  — объем элементарной ячейки кристалла), определяющей интенсивность рассеяния рентгеновских лучей.

Чтобы вычислить  $F(\mathbf{q})$ , необходимо явно задать зависимость  $\rho$  от ядерной конфигурации, а для этого нужно выбрать структурную модель кристалла. Разделив движение электронов и ядер (приближение Борна—Оппенгеймера), кристалл представляют как суперпозицию несферических атомных фрагментов, колеблющихся как целое относительно точек равновесия ядер в ангармонических, в общем случае потенциальных ямах. Фурье-образы функций, описывающих смещения атомов от равновесных положений, называются температурными множителями  $T_\mu(\mathbf{q})$ . Теперь структурную амплитуду, отражающую модель кристалла, можно записать как сумму атомных членов

$$F_{\text{модель}}(\mathbf{q}) = \sum_\mu f_\mu(\mathbf{q}) T_\mu(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_\mu), \quad (2)$$

где  $f_\mu(\mathbf{q})$  — фурье-образы атомных функций ЭП, а  $\mathbf{R}_\mu$  — положения равновесия (координаты) атомов.

Средняя по тепловому движению интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллом описывается выражением

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) \approx & \sum_n \sum_{n'} \sum_\mu \sum_{\mu'} f_\mu^*(\mathbf{q}) f_{\mu'}(\mathbf{q}) T_\mu^*(\mathbf{q}) T_{\mu'}(\mathbf{q}) \times \\ & \times \exp[-\Delta M_{\mu\mu'}(\mathbf{q})] \exp[D_{nn'\mu\mu'}(\mathbf{q})] \times \\ & \times \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})] \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_{\mu'})] \end{aligned} \quad (3)$$

( $n$  и  $n'$  нумеруют элементарные ячейки с координатами  $\mathbf{R}_n$  и  $\mathbf{R}_{n'}$ ,  $\mathbf{r}_\mu = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_\mu$ ). Это выражение отличается от аналогичного выражения в теории рассеяния Дебая—Валлера, где  $I \sim |F_{\text{модель}}|^2$ . Во-первых, как нашел М. Борн, парные корреляции в тепловом движении атомов приводят к возникновению неупругого рассеяния, описываемого величиной  $D_{nn'\mu\mu'}(\mathbf{q})$ . Без учета этого рассеяния

значения позиционных и тепловых параметров атомов, восстанавливаемые из эксперимента, окажутся искаженными. Например, величины атомных тепловых параметров, получаемых из рентгено- и нейтронографии, будут различаться: неупругое тепловое рассеяние проявляется в этих методах по-разному. Во-вторых, неупругое рассеяние, связанное с ангармонизмом колебаний атомов разного сорта в одной и той же элементарной ячейке, приводит к появлению множителя  $\exp[-\Delta M_{\mu\mu'}(\mathbf{q})]$ . Величина  $\Delta M_{\mu\mu'}$  может быть как положительной, так и отрицательной. К счастью, обычно она невелика, и соответствующим вкладом можно пренебречь.

Из-за периодичности кристалла упругая по тепловому движению (брегговская) интенсивность имеет резкие максимумы в точках, где  $\mathbf{q} = 2\pi\mathbf{H}$  ( $\mathbf{H}$  — вектор обратной решетки кристалла). Интенсивность теплового неупругого рассеяния диффузно распределена в обратном пространстве, достигая максимума вблизи брегговского рефлекса. Смещение энергии в диффузных членах 0,1 эВ гораздо меньше ширины рентгеновской линии (1–5 эВ) и размера сканируемого в эксперименте объема обратного пространства. Поэтому вектор рассеяния  $\mathbf{q}$ , лежащий в пределах этого объема, нужно заменить на  $2\pi\mathbf{H}$ . В итоге выражение для аппроксимации измеряемой интенсивности имеет вид

$$\begin{aligned} I(\mathbf{H}) \approx N^2 \left\{ \sum_\mu \sum_{\mu'} f_\mu^*(\mathbf{H}) f_{\mu'}(\mathbf{H}) T_\mu^*(\mathbf{H}) T_{\mu'}(\mathbf{H}) \times \right. \\ \left. \times \exp[i \cdot 2\pi\mathbf{H}(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_{\mu'})] + I_{\text{неупруг}}(\mathbf{q}) \right\} \quad (4) \end{aligned}$$

( $N$  — число элементарных ячеек в кристалле). Второе слагаемое в (4) описывает тепловое неупругое (диффузное) рассеяние. Его нелинейная часть над фоном обусловлена низкочастотными колебаниями решетки. Ее можно вычислить, зная упругие константы кристалла, а затем удалить соответствующий вклад из экспериментальных данных. После этого когерентная упругая составляющая, несущая информацию о структурной электронно-динамической модели кристалла, оказывается выделенной из полной измеряемой интенсивности.

Таковы черты теории, лежащей в основе извлечения структурной информации из эксперимента. Обусловленная теоретической схемой неопределенность в интенсивности составляет ~0,1%, что заведомо меньше собственно экспериментальной ошибки и погрешности обработки данных эксперимента. Таков предел точности современного рентгеноструктурного анализа.

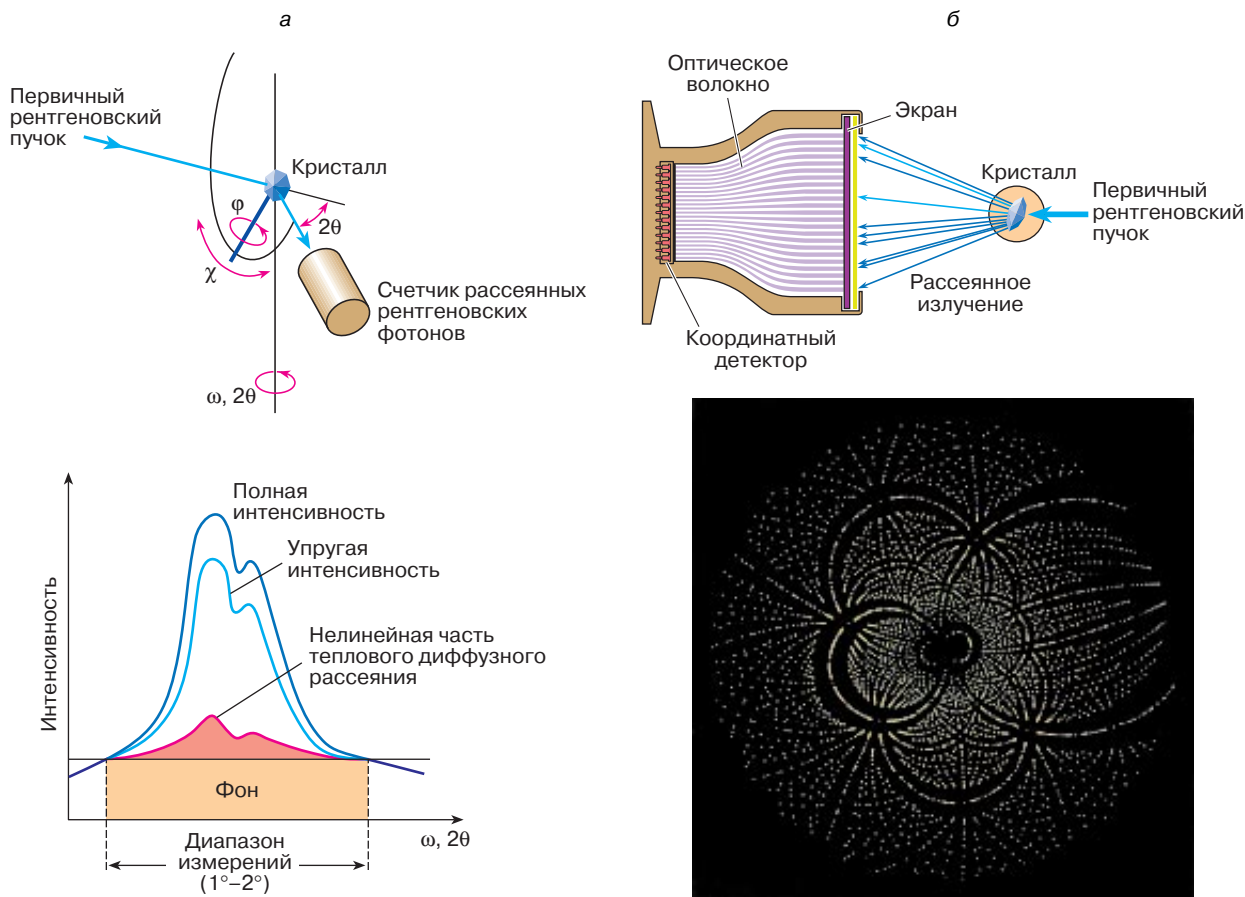
## КАК ИЗМЕРЯЮТ

Чтобы обеспечить получение точных результатов, разработана многостадийная процедура, известная как прецизионный рентгеноструктурный анализ. Высокая

статистическая точность измерения интенсивностей достигается с помощью дифрактометров двух типов. Схема одного из них — автоматического четырехкружного дифрактометра изображена на рис. 1, а. Устройство прибора (четыре изменяющихся угла) позволяет последовательно измерить интенсивности всех возможных отражений. Из-за конечной ширины рентгеновской линии, неполной монохроматизации излучения, мозаичности образца и теплового движения наблюдаемые линии рентгеновского дифракционного спектра уширены по сравнению с идеальным случаем дифракции на совершенном статическом кристалле. Поэтому полную интенсивность каждого отражения измеряют счетчиком рентгеновских фотонов путем шагового сканирования в пределах  $1^\circ\text{--}2^\circ$  вдоль одномерного профиля линии, растянутой в пик. На этой стадии устраняются

возможные многократные отражения. Для повышения статистической точности интенсивность каждого отражения сканируется неоднократно, причем измеряют все возможные симметрично эквивалентные отражения. В итоге число измерений достигает десятков тысяч, а эксперимент порой длится несколько недель. Вычитая фон, обусловленный некогерентными эффектами и статическими смещениями атомов, выделяют “чистую” интенсивность рассеяния. Именно эта величина и пересчитывается в структурные амплитуды.

Другой тип дифрактометра использует координатные детекторы разных типов (рис. 1, б), дающие двухмерную дифракционную картину. Это существенно уменьшает время эксперимента, позволяя исследовать нестойкие к излучению кристаллы, а также процессы в



**Рис. 1.** Принципы устройства современных рентгеновских дифрактометров: а – схема измерения отражений с помощью четырехкружного дифрактометра и профиль измеряемой интенсивности отражения в обратном пространстве ( $\varphi$  – угол вращения кристалла вокруг оси гониометрической головки,  $\chi$  – угол наклона оси  $\varphi$ ,  $\omega$  – угол вращения плоскости, в которой изменяется угол  $\chi$ ,  $2\theta$  – угол вращения счетчика рентгеновских квантов относительно вертикальной оси – такая конструкция обеспечивает сканирование всего обратного пространства); б – схема измерений с помощью дифрактометра с координатным детектором и получаемая дифракционная картина



них. Применяя импульсные источники излучения, можно в принципе изучать изменение структуры в ходе фазового перехода или химической реакции.

Обычно в приборах обоих типов используется излучение характеристических линий  $K_\alpha$ , генерируемых рентгеновскими трубками с молибденовым ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ) или серебряным ( $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$ ) анодом. В последние годы применяется также  $\gamma$ - и синхротронное излучение ( $\lambda = 0,2\text{--}0,7 \text{ \AA}$ ). Интенсивность плоскопараллельного и плоскополяризованного потока последнего в  $10^2$  выше, чем интенсивность излучения рентгеновской трубки: это позволяет исследовать кристаллы размером  $10\text{--}20 \text{ мкм}$ . Независимо от источника излучения конструкция приборов обеспечивает проведение измерений в интервале температур  $4\text{--}2000 \text{ К}$ : обычно это достигается обдувом кристалла струей холодного или горячего газа.

Регистрируемые счетчиком рентгеновские фотоны подчиняются распределению Пуассона. Это позволяет на основе теории ошибок оценить статистическую значимость получаемых структурных амплитуд. При тщательном эксперименте и корректной обработке его данных удастся обеспечить точность  $1\%$  более чем для  $90\%$  структурных амплитуд, которые и берут для дальнейшего анализа.

Результаты измерений корректируют на некогерентное и тепловое диффузное рассеяние, поляризацию, а также на интерференцию и поглощение излучения в образце. Это позволяет получить значения модулей структурных амплитуд. Их фазы определяют, используя многоволновые измерения или (что чаще) специальные расчетные методы.

## СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛА

Выбор параметрической электроннодинамической структурной модели кристалла необходим, чтобы построить структурную амплитуду  $F_{\text{модель}}$  (2) и, подгоняя ее под измеренные структурные амплитуды, восстановить пространственное распределение ЭП в элементарной ячейке кристалла и определить параметры тепловых колебаний атомов. Для описания ЭП кристалла чаще всего используется так называемая мультипольная модель — многоцентровое (с центрами на ядрах) разложение ЭП в ряд Лапласа

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \sum_l \sum_m C_{\mu lm} R_{\mu lm}(\mathbf{r}) y_{\mu lm\pm}(\theta, \varphi). \quad (5)$$

Здесь  $R_{\mu lm}(\mathbf{r}) \sim r_{\mu}^n \exp(-\alpha_{\mu} r_{\mu})$  — радиальные функции атомной ЭП, вид которых обусловлен видом атомных волновых функций,  $y_{\mu lm\pm}$  — действительные комбинации сферических функций (мультиполи),  $C_{\mu lm}$  — электронные заселенности членов разложения. Мультиполи с  $l = 0$  отвечают сферической компоненте ЭП

атомов, члены с  $l > 0$  описывают несферические части ЭП атомов в кристалле (псевдоатомов), ответственные за химическую связь. Вследствие свойства полноты разложения (5) ЭП псевдоатомов не зависят от выбора локальных атомных систем координат. На практике ограничиваются разложением, учитывающим члены с  $l \leq 4$ , причем конкретное число мультиполей диктуется точечной симметрией положения псевдоатома в кристалле.

Фурье-преобразование (5) дает аналитические выражения, позволяющие записать атомную амплитуду рассеяния  $f_{\mu}$  в (2) как сумму мультипольных членов. Коэффициенты  $C_{\mu lm}$  и  $\alpha_{\mu}$  являются электронными параметрами модели: их находят минимизируя функционал

$$\Delta = \sum_{\mathbf{H}} w(\mathbf{H}) [F_{\text{изм}}(\mathbf{H}) - F_{\text{модель}}(\mathbf{H})]^2, \quad (6)$$

где  $F_{\text{изм}}$  и  $F_{\text{модель}}$  — измеренные и модельные структурные амплитуды,  $w(\mathbf{H})$  — статистические веса измерений. Математические проблемы, возникающие при оптимизации таких многопараметрических моделей, решают с помощью теории регуляризации.

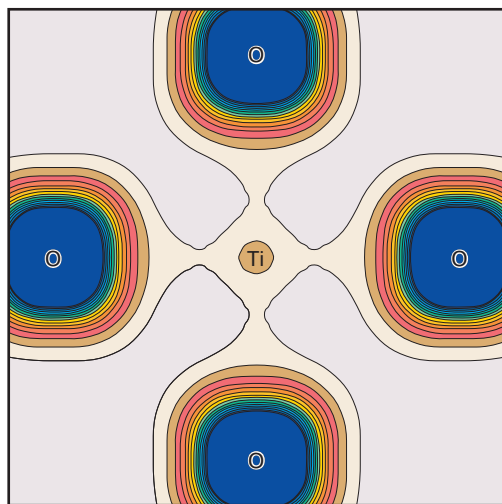
Ангармонизм теплового движения атомов учитывается путем удержания членов высоких порядков в разложении в ряд Тейлора потенциалов  $V_{\mu}$ , в которых колеблются атомы. Величины производных служат параметрами, также определяемыми оптимизацией функционала (6). Потенциал  $V_{\mu}$  и функция, описывающая атомные смещения  $p_{\mu}$ , связаны соотношением  $p_{\mu}(\mathbf{u}) \sim \exp[-V_{\mu}(\mathbf{u})/kT]$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура), а температурный множитель  $T_{\mu}$ , входящий в структурную амплитуду (2), как уже отмечалось, есть фурье-преобразование функции  $p_{\mu}$ .

Несовершенство и структурная разупорядоченность исследуемых кристаллов приводят к возникновению статической компоненты температурного множителя, что иногда существенно влияет на интерпретацию результатов дифракционного эксперимента. Например, обнаружено, что молекула бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  в кристалле, возможно, теряет ось 6-го порядка, поскольку, не противореча дифракционным данным, кристалл бензола можно представить как совокупность разупорядоченных или быстро флуктуирующих молекул, обладающих осью 3-го порядка. Это означает, что связи С—С эквивалентны лишь в среднем. Поэтому в последние годы стараются избегать термина “тепловые параметры”, заменив его термином “параметры атомных смещений”. Динамическая составляющая этих параметров зависит от температуры, поэтому, изменяя температуру эксперимента и экстраполируя параметры атомных смещений к  $0 \text{ К}$ , можно разделить статический и динамический вклады в температурный множитель.

Таким образом, параметрическая электроннодинамическая структурная модель кристалла, объединяющая мультипольное представление ЭП и разложение в ряд функций  $V_\mu$  или  $p_\mu$ , обеспечивает аналитическое описание ЭП и теплового движения атомов в кристалле. Это, конечно, глубокий уровень исследования строения и свойств веществ. Он позволяет непосредственно изучать химическую связь, динамику кристаллической решетки, фазовые переходы, находить из эксперимента параметры различных физических моделей, а иногда и напрямую рассчитывать свойства веществ.

## НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Электронная плотность и химическая связь.** Существует несколько способов представления ЭП, позволяющих судить о межатомных взаимодействиях в кристалле. Один из них состоит в расчете валентной ЭП  $\rho_{\text{вал}}(\mathbf{r})$ . Валентные электроны слабо связаны со «своими» атомными остовами и распределены по всему кристаллу, причем детали этого распределения характеризуют химическую связь. ЭП атомных остовов в кристалле можно рассчитать по табулированным атомным волновым функциям, а затем вычислить  $\rho_{\text{вал}}$  из данных рентгенодифракционного эксперимента. На рис. 2 представлена карта  $\rho_{\text{вал}}$  в плоскости (001) кубического перовскита  $\text{SrTiO}_3$ . Видно, что в октаэдре  $\text{TiO}_6$  электроны концентрируются вдоль линий  $\text{Ti}-\text{O}$ , смещаясь к положениям атомов O. Такая картина типична для полярно-ковалентной (ионной) химической связи  $\text{Ti}-\text{O}$ .



**Рис. 2.** Валентная электронная плотность в кубическом перовските  $\text{SrTiO}_3$ , характеризующая химическую связь. Линии соединяют точки с одинаковой электронной плотностью в плоскости (001), проходящей через октаэдр  $\text{TiO}_6$ . Хорошо видно, что электроны смещены к атомам O, где их плотность выше

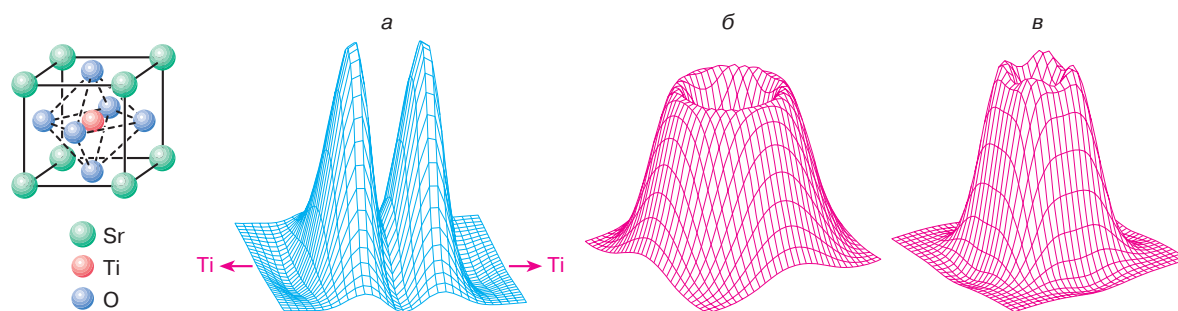
**Динамическая структура кристаллов.** Анггармонизм атомных смещений в некоторых кристаллах столь существен, что идеальная кристаллическая структура реализуется лишь в среднем. Таковы кислородно-октаэдрические перовскиты  $\text{ABO}_3$ , большинство из которых переходит при понижении температуры в сегнетоэлектрическую фазу. Данные различных физических методов косвенно давно указывали на то, что в этих кристаллах одни атомы могут быть разупорядочены относительно идеальных положений, а смещения других происходят в многоямных (ангармонических) потенциалах; эти смещения и определяют механизм фазового перехода. Однако надежные прямые дифракционные свидетельства этих смещений отсутствовали из-за недостаточной точности эксперимента и неадекватности использованных моделей. Лишь совсем недавно удалось достоверно установить характер атомных смещений в некоторых перовскитах, одним из которых является  $\text{SrTiO}_3$  ( $T_c = 106 \text{ K}$ ).

Исследования при 295 и 145 K показали, что независимо от температуры максимально вероятные положения атомов O в  $\text{SrTiO}_3$  смещены от идеальной позиции в центре расстояния  $\text{Ti}-\text{Ti}$  на  $\pm 0,06 \text{ \AA}$  (рис. 3, а). С понижением температуры атом Sr равновероятно разупорядочивается внутри сферы радиусом  $0,06 \text{ \AA}$ , охватывающей идеальное положение, а атом Ti, разупорядоченный при 295 K внутри сферы радиусом  $0,10 \text{ \AA}$  (рис. 3, б), при 145 K проявляет тенденцию к локализации в направлении ребер и граней октаэдра  $\text{TiO}_6$  (рис. 3, в).

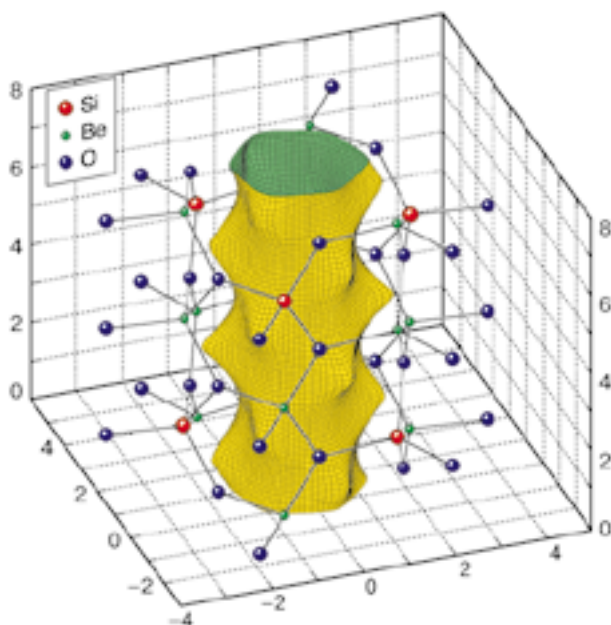
Таким образом, в  $\text{SrTiO}_3$  имеют место коррелированные температурно-независимые повороты  $\text{TiO}_6$ -октаэдров с мгновенной разницей в расстояниях  $\text{Ti}-\text{O}$   $0,22 \text{ \AA}$ . Одновременно наблюдается динамическое смещение ионов Ti от идеальных позиций, становящееся при понижении температуры анизотропным; на характер анизотропии влияет возрастающий ангармонизм Sr. При температуре фазового перехода октаэдры  $\text{TiO}_6$  упорядочиваются, атомы Ti согласованно занимают одно из положений вне центра, и структура переходит в тетрагональную фазу. Эта картина в сочетании со следующим из анализа ЭП выводом о полярно-ковалентном характере связи  $\text{Ti}-\text{O}$ , формирующей состояния вблизи уровня Ферми, согласуется с наблюдаемым в  $\text{SrTiO}_3$  псевдоэффектом Яна-Теллера.

### Внутрикристаллическое электростатическое поле.

ЭП и заряды ядер создают электростатическое поле внутри кристалла, характеристики которого легко вычислить по параметрам мультипольной модели. Так, с помощью уравнения Пуассона можно рассчитать электростатический потенциал, анализ которого позволяет выбрать теоретическую модель для расчетов электронной структуры и энергии взаимодействия частиц в кристалле, выявить структурообразующие факторы,



**Рис. 3.** Функции распределения смещений (ФРС) атомов  $p_u$  в кубическом перовските  $\text{SrTiO}_3$ , максимумы ФРС указывают места наибольшей вероятности нахождения атомов: а – ФРС атома О, раздвоенная вдоль линии  $\text{Ti-O-Ti}$ , минимум ФРС соответствует идеальному положению атома в структуре; б – ФРС атома Ti в плоскости (001) при 295 К; в – ФРС атома Ti в плоскости (001) при 145 К



**Рис. 4.** Распределение электростатического потенциала в гексагональном структурном канале фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ . Изображена эквипотенциальная поверхность  $\phi = -16,6 \text{ В}$

ответственные за строение кристалла, установить стабильные фрагменты, слабо меняющиеся в родственных соединениях, что важно для исследования свойств больших биологических систем.

Электростатический потенциал дает полезную информацию об энергетических свойствах кристаллических структурных каналов, важную для понимания природы диффузии примесных ионов. Например, кристаллы, относящиеся к структурному типу фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , при одинаковой структуре обладают разными

свойствами: одни из них используются в качестве твердых электролитов, другие являются основой для производства люминофоров. Эти свойства, находящие практическое применение, определяются наличием в структуре кристаллов широких гексагональных каналов диаметром  $\sim 4,5 \text{ \AA}$ , образуемых цепочками тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Именно особенностями пространственного распределения потенциала в каналах обуславливают поведение примесных ионов и наличие тех или иных свойств.

На рис. 4 изображена эквипотенциальная поверхность вдоль гексагонального канала в пределах одной элементарной ячейки  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ . Электростатический потенциал в канале имеет широкую (диаметром до  $3 \text{ \AA}$ ), практически однородную область, где отсутствуют условия для локализации примесных атомов или ионов и нет препятствий для их свободного перемещения по каналу. Поэтому кристаллы типа фенакита при наличии в канале примесных ионов будут вести себя как твердые электролиты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tsirelson V.G., Ozerov R.P. Electron Density and Bonding in Crystals. Bristol; Philadelphia: Inst. Phys. Publ. 1996. 517 p.
2. Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1993. Т. 27. 268 с.

Рецензент статьи А.С. Сигов

\*\*\*

Владимир Григорьевич Цирельсон, доктор физико-математических наук, зав. кафедрой квантовой химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Область научных интересов – дифракционные методы исследования структуры и свойств кристаллов, химическая связь. Автор 184 научных публикаций, в том числе трех монографий.