

Е. Н. ТРЕУШНИКОВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИАЛЬНОЙ ЧАСТИ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ИОНОВ (АТОМОВ) ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ДИФРАКЦИОННЫМ ДАННЫМ

Определение и уточнение волновых функций по экспериментальным данным выдвигается как одна из важных задач физики и химии твердого тела ⁽¹⁾. И все же до сих пор подробно не рассматривался вопрос получения этих функций для многоэлектронных атомов с привлечением экспериментального распределения электронной плотности. Причина этого видится в том, что в цепи «волновые функции — рентгеновская электронная плотность — функция атомного рассеяния» два последних звена определяются с известной долей приближения. Рассеивающая способность, которая привлекается для расчета $\rho_{\text{экс}}$, в свою очередь, рассчитывается в приближении ⁽²⁾ и отвечает экспериментальным данным, полученным для свободных атомов и, естественно, не дает точной характеристики рассеивающей способности ионов, зажатых в кристаллическую решетку. Выход из этого «замкнутого» круга представляется прежде всего в получении экспериментальных рассеивающих способностей через функцию Патерсона *.

Исходим из интегрального представления межатомной функции ⁽⁴⁾

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_{V^*} |F_{\mathbf{H}}|^2 e^{-i2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} dV^*, \quad (1)$$

где

$$|F_{\mathbf{H}}|^2 = \int_V P(\mathbf{r}) e^{i2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} dV; \quad (2)$$

коэффициенты ряда Фурье — экспериментально измеряемые значения структурных факторов.

При переходе от функции (1) для всего кристалла (его элементарной ячейки) к отдельному патерсоновскому пику $P_{ij}(\mathbf{r})$ выражение (2) переписывается как

$$f_{ij} = \int_V P_{ij}(\mathbf{r}) e^{i2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} dV, \quad (3)$$

где интегрирование охватывает объем патерсоновского максимума $P_{ij}(\mathbf{r})$.

Среди возможных межатомных взаимодействий выбираем те, которые порождены двумя одинаковыми атомами, лучше всего связанными элементами симметрии (харкеровские сечения по ⁽⁵⁾ служат наилучшей областью проявления патерсоновских пиков над фоном); для них (3) переходит в ⁽⁴⁾:

$$f_j^2 = \int_V P_{jj}(\mathbf{r}) e^{i2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (4)$$

и в сферической системе координат

$$f_j^2 = \int_r \int_\varphi \int_\theta P_{jj}(r) e^{i2\pi r \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta, \quad (5)$$

* В простейшем частном случае атомный рассеивающий фактор может быть выражен непосредственно через структурные амплитуды $F_{\mathbf{H}}$ (см., например, ⁽³⁾).

где $s=4\pi(\sin \theta)/\lambda$. Значение f_j^2 можно получить либо численным интегрированием (5), либо аппроксимируя (с высокой степенью достоверности) форму патерсоновского максимума (6) гауссовой кривой

$$P_{jj}(r)=Ae^{-r^2/2\sigma^2}, \quad (6)$$

где A — амплитуда пика, σ — его полуширина. Тогда для квадрата рассеивающей способности получаем

$$f_j^2 = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} A e^{-r^2/2\sigma^2} e^{i s \cos \theta r} r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta = A \cdot 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma^3 e^{-s^2 \sigma^2/2}. \quad (7)$$

В таком представлении формы патерсоновского пика функция атомного рассеяния $f(s)$ зависит только от двух экспериментальных величин, а именно: полуширины патерсоновского максимума и его амплитуды.

С другой стороны, $f(s)$ можно представить через $\rho(\mathbf{r})$ — распределение электронной плотности атома (4):

$$f(s) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} dV = 2 \sqrt{\pi} \sqrt{A} \sigma^3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/4} e^{-s^2 \sigma^2/4}. \quad (8)$$

Запишем вслед за (7) $\rho(\mathbf{r})$ в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_b K_{ab} \varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_b^*(\mathbf{r}). \quad (9)$$

В каждое слагаемое (9) входит атомная орбиталь $\varphi_a(\mathbf{r})$, комплексно-сопряженная орбиталь $\varphi_b^*(\mathbf{r})$ и некоторый коэффициент K_{ab} . Выражение для атомной орбитали имеет вид (8)

$$\varphi(\mathbf{r}) = NR(nl/r) Y(lm/\theta, \varphi), \quad (10)$$

где $R(nl/r)$ — радиальная часть волновой функции, а $Y(lm/\theta, \varphi)$ — сферические гармоники, характеризующие угловую зависимость, N — постоянная нормировки. Подставляя (10) в (9), получаем

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_b T_{ab} R_a(nl/r) R_b(nl/r) Y_a(lm/\theta, \varphi) Y_b^*(lm/\theta, \varphi). \quad (11)$$

Волновую функцию иона (атома) представим как линейную комбинацию атомных орбиталей:

$$\Psi_a = \sum_a C_a R_a(nl/r) Y_a(lm/\theta, \varphi) \quad (12)$$

и тогда для электронной плотности записываем

$$\rho(\mathbf{r}) = \Psi_a \Psi_b^*; \quad (13)$$

последнее выражение с учетом ортогональности волновых функций переписывается в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi_a|^2 = \left| \sum_a C_a R_a(nl/r) Y_a(lm/\theta, \varphi) \right|^2, \quad (14)$$

где радиальная часть волновой функции может быть представлена в форме слейтеровской орбитали (9) *

$$R_a(nl/r) = B_a r^{\alpha_a} e^{-\beta_a r}, \quad (15)$$

* Использование гауссовой орбитали $R_h(nl/r) = C_h r^{\alpha_h} e^{-\beta_h r^2}$ приводит к аналогичному результату.

α_a и β_a — в нашем случае это величины, которые подлежат определению в эксперименте.

В предположении о сферической симметрии атома вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра не зависит от θ и φ и, следовательно,

$$\rho(r) = \Psi^2 = \sum_a M_a r^{\gamma_a} e^{-\varepsilon_a r}. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (8), приходим к выражению для $f(s)$:

$$f(s) = \int_r \int_\varphi \int_\theta \sum_a M_a r^{\gamma_a} e^{-\varepsilon_a r} e^{isr \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\varphi d\theta. \quad (17)$$

Разделив в (17) переменные и проинтегрировав по объему атома, получаем

$$f(s) = \frac{4\pi}{s} \sum_a M_a \frac{\Gamma(\gamma_a + 2) \sin[(\gamma_a + 2)\chi_a]}{(\varepsilon_a^2 + s^2)^{(\gamma_a + 2)/2}}, \quad (18)$$

где $\Gamma(\gamma_a + 2)$ — гамма-функция,

$$\sin \chi_a = s/r_a, \quad \cos \chi_a = \varepsilon_a/r_a, \quad r_a = (\varepsilon_a^2 + s^2)^{1/2}.$$

Неизвестные коэффициенты M_a , γ_a , ε_a , определяющие радиальную часть волновой функции иона в кристалле, могут быть получены путем минимизации функционала

$$\Phi = \sum_{n=0}^N [f(s_n) - g(s_n)]^2; \quad (19)$$

здесь функция $f(s_n)$ определяется по (8) из эксперимента, а $g(s_n)$ задается выражением (18).

Таким образом, используя рентгеновскую плотность, фиксируемую в процессе структурной расшифровки (с учетом экспериментально определяемой рассеивающей способности ионов), можно выделить радиальные компоненты волновых функций многоэлектронных ионов в кристалле.

В заключение авторы выражают благодарность Б. Н. Гречушникову за полезные советы и обсуждение результатов.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Сирота, Вестник АН СССР, № 3, 71 (1974). ² Int. Tables for X-Ray Crystallography, v. 3, Birmingham, 1962. ³ N. N. Sirota, Acta crystallogr., v. A, 25, 223 (1969). ⁴ М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, МГУ, 1960. ⁵ В. В. Илюхин, Б. Н. Гречушников, П. В. Белов, ДАН, т. 201, 843 (1971). ⁶ H. L. Yakel jr., Acta crystallogr., v. 7, 59 (1954). ⁷ Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф, Квантовая механика молекул, «Мир», М., 1972. ⁸ Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948. ⁹ J. C. Slater. Phys. Rev., v. 36, 57 (1930).