

*A. Китайгородский*

## Как измеряются расстояния между атомами в кристаллах

Слова «структура», «строение» — очень емкие по смыслу. Разные исследователи понимают под этими словами разные вещи. Биолог может вести речь о структуре мышечной ткани, имея в виду расположение волокон друг относительно друга; металлограф, говоря о строении сплава, обычно подразумевает форму и размеры зерен. Эти структуры наблюдаются с помощью обычного микроскопа при увеличении всего лишь в несколько сотен раз. Но те же самые слова используются и тогда,

когда речь идет о частицах, входящих в состав атомного ядра, размеры которых измеряются триллионными долями сантиметра. Тут слово «структура» имеет уже условный смысл, и физики пользуются им с осторожностью, помня, что наглядные зрительные представления не годятся для столь малых кирпичиков мироздания.

В физике твердого тела слова «строительство» и «структура» также могут употребляться в разных смыслах. Так, например, обсуждая электронное строение металла, имеют в виду вовсе не размещение электронов в пространстве, а характер распределения их по энергиям; говоря о структуре ферромагнитных материалов, описывают размеры, форму и расположение доменов. Есть и другие ситуации, где слово «структура» оказывается достаточно уместным.

В этой статье речь пойдет об атомной структуре кристаллов, под которой понимается узор, создаваемый центрами атомов. Атомная струк-

тура определяется рентгеноструктурным анализом, в основе которого лежит явление дифракции рентгеновских лучей. С помощью этого замечательного явления, открытого в 1912 году Максом Лауз, удается измерить расстояния между центрами атомов твердого тела и определить их взаимное пространственное расположение. За 65 лет, которые прошли со времени открытия Лауз, с помощью рентгеноструктурного анализа удалось установить геометрию расположения атомов примерно в десятке тысяч кристаллов.

Задача этой статьи заключается в том, чтобы познакомить читателя с основными идеями рентгеноструктурного анализа и дать представление о дороге, следуя которой, можно определить структуру кристалла: измерить расстояния между атомами, дать картину пространственного расположения атомов в молекуле и упаковку молекул в кристалле и т. п. Решая эту задачу, мы, естественно, предельно упростим ее. Наша цель — повторим еще раз — сделать ясными принципы, лежащие в основе метода.

На рисунке 1 изображена атомная структура кристалла йодистой ртути. Молекула этого вещества состоит из одного атома ртути и двух атомов йода. Атомы, образующие кристалл, расположены так, как детали рисунка обоев. Если раскрасить фигурки, соответствующие атомам

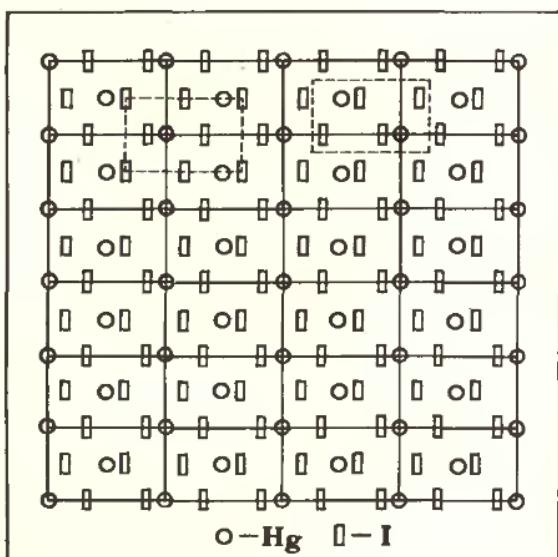


Рис. 1.

разных сортов, в разные цвета, то получится обои. Может быть, с эстетической точки зрения они оставят желать лучшего, но принцип обоев будет налицо: можно выделить элементарную ячейку, периодическим смещением которой в двух направлениях «строится» обои. Про обои можно сказать, что они представляют двумерную решетку. Удалите мысленно все детали рисунка, кроме линий, и справедливость предыдущей фразы станет очевидной. Точки пересечения линий называются узлами.

Выбор узлов и, соответственно, линий решетки, произведен. Тем не менее существуют некоторые правила выбора узлов. Дело в том, что от узла решетки отчитываются координаты атомов, а поэтому естественно выбрать узел в симметричной точке. Из трех, указанных на рисунке 1 вариантов (из бесчисленного множества возможных), мы предпочли наиболее целесообразный.

Мы погрешили против истины, сказав, что на рисунке 1 изображена структура кристалла. На самом деле показана проекция структуры на плоскость. Кристалл — трехмерные обои. Решетка кристалла не двумерная, а трехмерная. Ячейка — не параллелограмм или прямоугольник, а параллелепипед. Он может быть прямоугольным, а в некоторых случаях — выродиться в куб. Ячейка может содержать один, два атома, а в сложных случаях — сотни и тысячи. Понятно, что исследователь, желающий познакомить читателя своей статьи со структурой изученного кристалла, ограничится тем, что изобразит вид в перспективе одной ячейки. На рисунке 2 показана структура очень простого кристалла (окиси цинка), а на рисунке 3 — сложного органического соединения.

Вы познакомились с минимальными сведениями, необходимыми для того, чтобы разобраться в сущности рентгеноструктурного анализа. Принцип этого мощнейшего способа изучения вещества состоит в регистрации вторичного рентгеновского излучения, которое исходит от всех атомов кристалла, когда на него

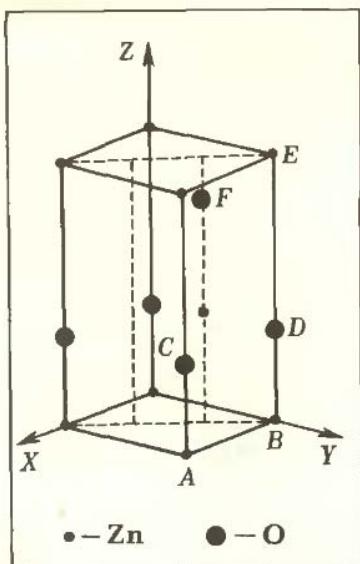


Рис. 2.

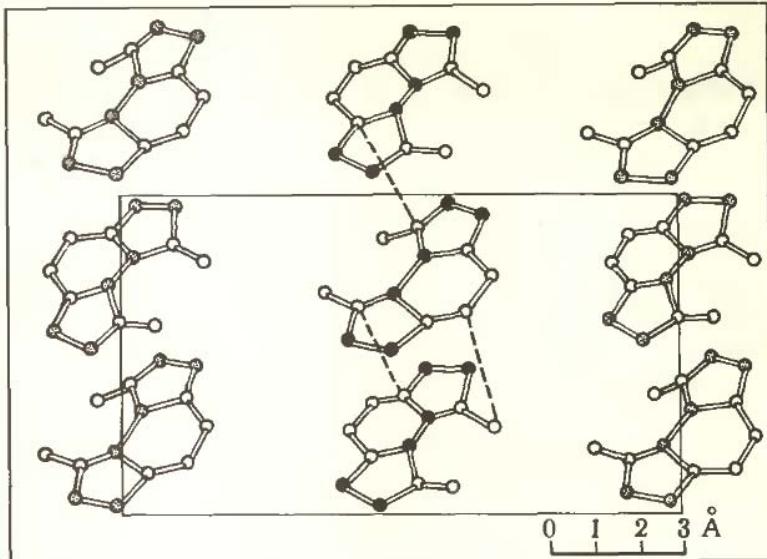


Рис. 3.

падает первичный узкий пучок рентгеновских лучей. Стараются подобрать условия опыта такими, чтобы кристалл был прозрачен для лучей. Тогда в создании рассеянного излучения (вторичного, дифрагированного — это все синонимы) будут участвовать все атомы кристалла.

Явление, о котором идет речь, далеко не простое. Но нам нет нужды входить в детали. Поэтому все проблемы будут рассмотрены на предельно простом примере. Первое упрощение — ограничимся изучением проекции структуры кристалла, второе — будем рассматривать прямоугольную решетку, третье — положим, что на ячейку приходится одна двухатомная молекула.

Сначала займемся описанием «пустой» решетки, из которой атомы «удалены». Остались одни узлы. Отец и сын Брэгги показали, что дифракцию рентгеновских лучей можно рассматривать как своеобразное избирательное (то есть происходящее лишь при некоторых дискретных значениях угла) отражение лучей от систем узловых плоскостей, на которые может быть разбита решетка.

Ясно, что пространственная решетка кристалла может быть разбита на семейства узловых плоскостей самыми разными путями. На картине проекции «освобожденной» от атомов решетки легко показать следы узловых плоскостей, перпендикулярных к плоскости чертежа (рис. 4). Мы изобразили всего лишь пять се-

мейств плоскостей. Однако эффективными для избирательного отражения, сущность которого будет описана ниже, являются несколько десятков, а то и сотен плоскостей.

Каждая система плоскостей характеризуется индексами  $h$  и  $k$ . Их смысл иллюстрируется на примере семейства с индексами  $h=10$  и  $k=3$  (см. рис. 4). Чтобы не загромождать чертеж, мы построили шесть ближайших к узлу  $O$  плоскостей и провели еще одну, обозначенную  $L$ . Плоскость  $L$  является ближайшей к узлу  $O$ , отсекающей целое число периодов  $a$  и  $b$  по обеим осям решетки. Эти целые числа равны 3 по одной оси и 10 по другой. Проходя через ячейку  $O'$ , плоскость  $L$  отсекает  $\frac{1}{10}$  долю периода  $a$  и  $\frac{1}{3}$  периода  $b$ . Смысл индексов  $h$  и  $k$  становится очевидным. Представляем вам самим составить фразу такого типа, как любят математики: «Индексами  $h$  и  $k$  называются...».

Системы плоскостей характеризуются также межплоскостным расстоянием  $d$ . Плоскость  $L$  — ближайшая к узлу  $O'$ , поэтому  $|O'B| = d$ . Отрезки  $|O'A|$  и  $|O'C|$  можно записать, как  $b/k$  и  $a/h$ . Поскольку

$$\sin^2 \widehat{O'AB} + \cos^2 \widehat{BO'C} = 1,$$

получим

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}. \quad (1)$$

(Предлагаем вам решить превосходную задачу, которая займет у вас не один час времени — выведите ана-

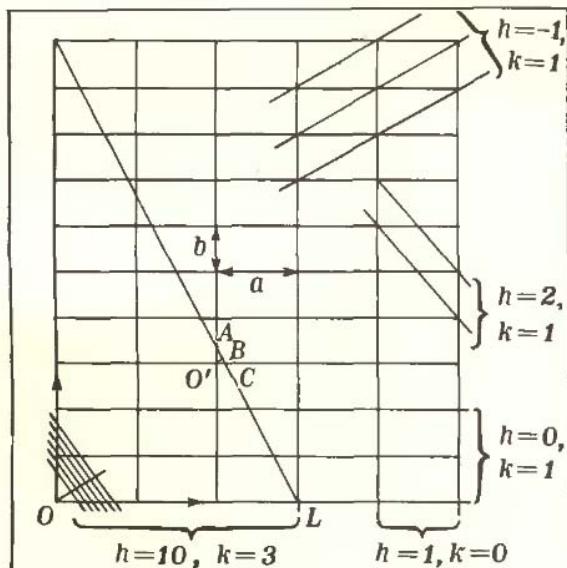


Рис. 4.

логичную формулу для трехмерной решетки, ячейка которой является косоугольным параллелепипедом.)

Переходим к выводу основного закона селективного (избирательного) отражения рентгеновских лучей кристаллом. Пусть падающий луч, представляющий собой электромагнитную волну определенной длины  $\lambda$ , падает на кристалл под каким-то углом. Мы вправе полагать, что отражение рентгеновской волны будет происходить по закону: угол падения равен углу отражения, то есть по такому же закону, как и для оптического луча. Но имеется существенное различие с оптическим лучом. Луч света не проникает в глубь кристалла, а рентгеновский луч способен пройти сквозь кристалл. Это означает, что отражение рентгеновского луча будет происходить не только от внешней поверхности кристалла, а от всех его атомных плоскостей.

Рассмотрим одну из систем, характеризующуюся межплоскостным расстоянием  $d$  (рис. 5). Каждая из плоскостей будет отражать падающий луч под одним и тем же углом  $\theta$  (так называемый угол дифракции). Эти отраженные лучи когерентны, а потому должны интерферировать между собой. Причем вторичные (отраженные) лучи будут усиливать друг друга в том случае, если после отражения от всех плоскостей семейства они будут распространяться в

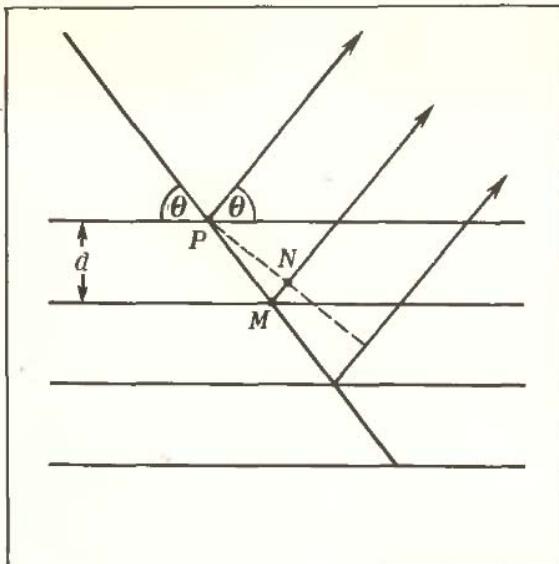


Рис. 5.

одной фазе. Иными словами, если разность хода между лучами равняется целому числу  $n$  длин волн. Разность хода  $|PM| + |MN|$  (см. рис. 5) между соседними отраженными лучами равна  $2d \sin \theta$  (докажите!). Следовательно, условие дифракции — условие усиления отраженных лучей — будет иметь вид

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2)$$

Оно носит название уравнения Брэгга.

Кристалл, как мы уже сказали, можно разбить на системы плоскостей бесконечным числом способов. Но эффективной для отражения (теперь вам понятен смысл этих слов, не правда ли?) окажется лишь система плоскостей с таким межплоскостным расстоянием и ориентированная так по отношению к падающему лучу, чтобы выполнялось уравнение Брэгга.

Если падающий луч монохроматический (то есть электромагнитная волна имеет одну определенную длину), то при произвольном положении кристалла по отношению к лучу отражение может и не произойти (вернее, суммарный эффект множества отражений может оказаться нулевым). Однако, поворачивая кристалл, мы можем по очереди привести в отражающее положение различные системы плоскостей. Именно такой способ работы и оказался на практике наиболее подходящим.

Из уравнения Брэгга (уравнение (2)) следует, что для заданной длины волны существует минимальное значение расстояния  $d$  между плоскостями, при котором возможно селективное отражение. Это расстояние равно  $\lambda/2$  (поскольку синус не может быть больше единицы). С другой стороны, из приведенной выше формулы межплоскостных расстояний (формула (1)) ясно, что наибольшим значениям  $d$  соответствуют самые малые значения  $h$  и  $k$ .

Большой частью при рентгеноструктурном анализе используется одна из длин волн характеристического излучения меди, а именно 1,54 ангстрема \*). Тогда наименьшие межплоскостные расстояния, способные принять участие в создании дифракционной картины, равны 0,77 ангстрема. Располагая этими сведениями, можно оценить, сколько систем плоскостей дадут отражения, если известны периоды решетки  $a$  и  $b$ . Попробуйте решить эту задачу геометрически для  $a=10$  и  $b=20$  ангстремам.

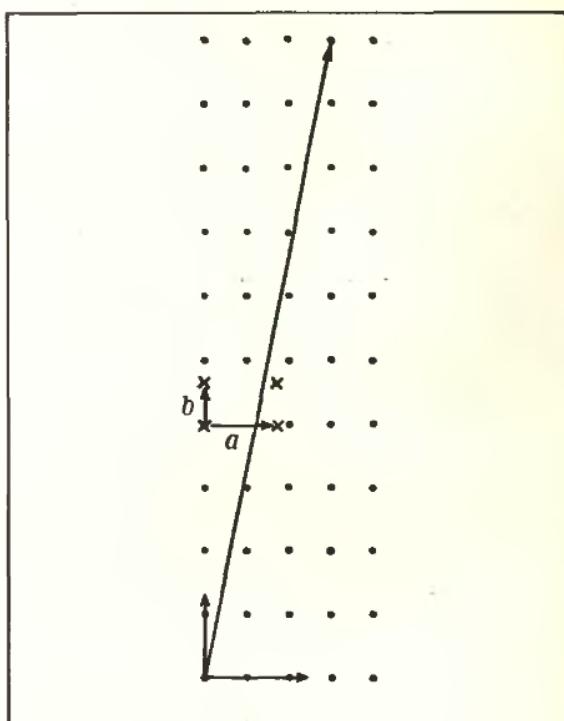
Для этой цели надо провести окружность радиуса  $1/\lambda$  в пространстве (в нашем двумерном случае — в плоскости) «обратной» решетки. И далее подсчитать число... (чего, додумайтесь). Но что такое «обратная» решетка и зачем нам понадобилось это новое понятие?

В нашем случае обратной решеткой называется решетка, ячейка которой есть прямоугольник со сторонами  $1/a$  и  $1/b$ . Как видите, прилагательное «обратная» вполне уместно. На рисунке 6 построена такая решетка. Выберем начало координат в каком-либо узле и проведем оси координат — одну перпендикулярно к оси кристалла, по которой период равен  $a$ , вторую перпендикулярно к оси с периодом  $b$ . Проведем теперь в этой решетке вектор (он так и называется: вектор обратной решетки), соединяющий начало отсчета с узлом обратной решетки, номер которого 10-й по одной оси, и 3-й по другой. Чему равна длина

этого вектора? Возвратимся к уравнению (1) для межплоскостного расстояния и без труда и с интересом заметим, что длина вектора равна  $1/d$  для системы плоскостей с  $h=10$  и  $k=3$ .

Но этого мало. Легко доказать (докажите), что проведенный вектор обратной решетки перпендикулярен к системе плоскостей, для которых  $h=10$ ,  $k=3$ . И, конечно, это справедливо для любого узла номера  $h$ ,  $k$ . А как будет обстоять дело, если номер узла содержит кратный множитель  $n$ ? Ответ очевиден — в этом случае длина вектора обратной решетки будет равняться  $n/d$ .

Вот теперь мы располагаем всеми необходимыми сведениями для того, чтобы вернуться к опыту. В чем же состоит эксперимент? Кристалл устанавливается на специальный держатель так, чтобы одна из его осей (одно из ребер его элементарной ячейки) была вертикальной, и поворачивается около этой оси. Таким способом мы по очереди подставляем в «отражающее» положение все системы узловых плоскостей кристалла. Для того чтобы «поймать» отраженный луч, можно прибегнуть ли-



\* ) 1 ангстрем = 1 Å =  $10^{-10}$  м.

Рис. 6.



Рис. 7.

бо к фотографическому методу, либо использовать ионизационную камеру, счетчик Гейгера или иной прибор, регистрирующий ионизирующее излучение.

Сейчас, разумеется, все это делается автоматически, а в то время, когда пишущий эти строки начал работать, процедура была такой. Устанавливался кристалл, затем приемник вторичного луча проворачивался во всем диапазоне углов. Глаз следил при этом за показывающим ток прибором. Потом кристалл поворачивался, скажем, на один градус, и далее эти действия повторялись до тех пор, пока мы не «натыкались» на отраженный луч. При этом, как ясно из рисунка 7, фиксировались два угла — значение брэгговского угла  $\theta$  и положение нормали к отражающей плоскости (по отношению к какому-либо произвольному началу отсчета).

Перед исследователем лежал лист бумаги, и он начинал строить обратную решетку. Откладывал положение нормали к отражающей плоскости и наносил на линию этой нормали значение  $n/d$ , которое однозначно определялось из уравнения Брэгга. Когда эта работа заканчивалась (в старое добное время она занимала месяцы, а сейчас автоматический дифрактометр выполняет ее в сотни раз быстрее), физик обретал картину обратной решетки. Из ее ячейки он немедленно выяснял раз-

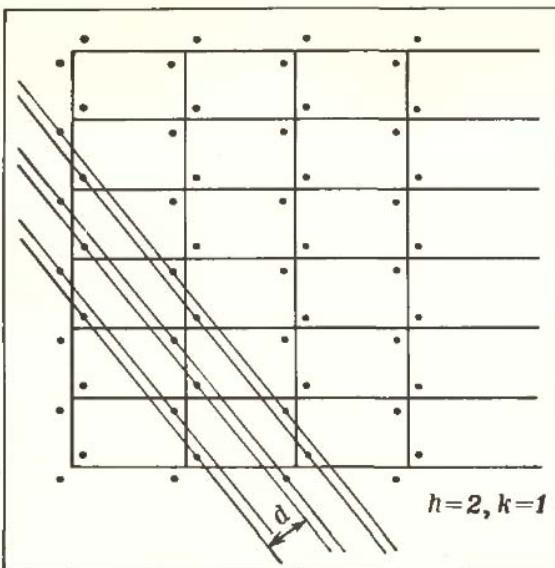


Рис. 8.

меры ячейки кристалла, а каждому отражению мог приписать номер узла обратной решетки, а значит, индексы  $h$  и  $k$  и порядок отражения  $n$ .

Кроме того, исследователю известны интенсивности всех отражений. Таким образом, в его распоряжении имеются практически все сведения о структуре кристалла, все, что касается характера строения молекулы из атомов и кристалла из молекул.

Теперь нам надо перейти от «пустой» решетки, состоящей из одних узлов, к решетке, начиненной атомами. На каких деталях дифракционной картины оказывается структура ячейки? Ответ окажется следующим: структура ячейки влияет на интенсивность отраженных лучей. Что же касается геометрии дифракционной картины, то она определяется только видом решетки. Атомы внутри ячейки не добавляют «лишних» отраженных лучей. В то же время вполне возможно, что структура ячейки заставит пропасть некоторые отражения — доведет их интенсивность до нуля.

Откуда следует такое заключение? Дело в том, что атомы внутри ячейки не создадут новых систем плоскостей. Узор атомов приведет лишь к возникновению «вставных» плоскостей. Взгляните, на рисунке 8 изображена та же решетка, что и на рисунке 4. Но теперь она не «пустая». Выберем опять предельно

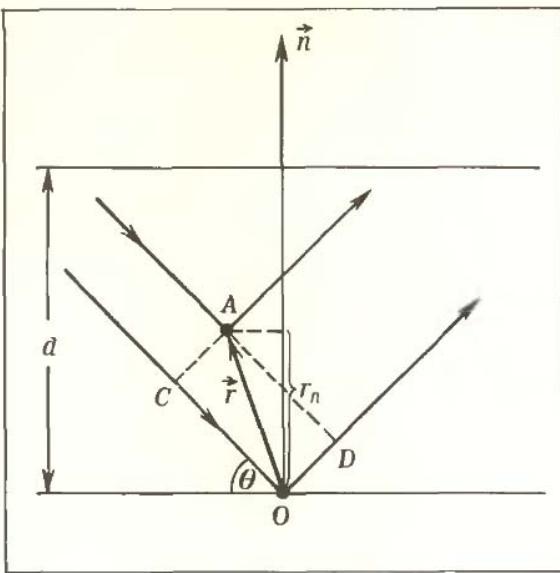


Рис. 9.

простой случай. Предположим, что реальная решетка построена из двухатомных молекул, а узел решетки был взят в центре такой молекулы. Реальная система плоскостей (для примера взят случай  $h=2$  и  $k=1$ ) будет выглядеть теперь, как показано на рисунке 8. Отраженный луч пойдет в ту же сторону, брэгговский угол не изменится.

Покажем, что интенсивность отраженного луча будет зависеть от структуры ячейки — в данном случае от межатомного расстояния в молекуле и от угла, который образует ось молекулы с осью ячейки.

Интенсивность излучения пропорциональна квадрату амплитуды волны. Действительно, пусть в точке наблюдения поле, создаваемое решеткой атомов, записывается как  $A \cos \omega t$ . Интенсивность равна  $A^2 \cos^2 \omega t$ . Черточка сверху означает усреднение по времени (колебания происходят быстро, и опыт фиксирует средние значения). Но  $\overline{\cos^2 \omega t} = \frac{1}{2}$  (это несложно доказать). Поэтому интенсивность оказывается пропорциональной  $A^2$  — квадрату амплитуды волны.

В случае решетки двухатомных молекул результирующее поле электромагнитной волны можно рассматривать как сумму полей двух простых решеток. Эти два поля придут в точку наблюдения со сдвигом фаз, который мы обозначим  $2\alpha$ . Сохраняя

выражение  $A \cos \omega t$  для решетки узлов, мы запишем теперь сумму полей двух решеток в виде

$$A \cos(\omega t + \alpha) + A \cos(\omega t - \alpha).$$

Каждый узел «расщепился» на две частицы, создающие одно поле с опережением по фазе, а другое с отставанием. Складывая, возводя в квадрат и усредняя по времени, мы получим, что интенсивность отраженного луча будет пропорциональна  $\cos^2 \alpha$ .

По определению,  $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta$ , где

$\lambda$  — длина волны, а  $\Delta$  — разность хода. Хотя вывод выражения для разности хода  $\Delta$  ничуть не отличается от вывода формулы Брэгга, мы все же для этого случая провели аккуратное построение на рисунке 9, из которого читатель, слегка помучившись, найдет нужное выражение:

$$\Delta = |OC| + |OD| = 2r_n \sin \theta,$$

где  $r_n$  — проекция радиуса-вектора  $r$  (соединяющего атомы молекулы) на направление распространения отраженной волны (на направление нормали  $n$ - $\hat{n}$ ),  $\theta$  — брэгговский угол рассеяния. Используем уравнение Брэгга и определение обратного вектора:

$$\Delta = 2r_n \sin \theta = \lambda r_n \frac{n}{d},$$

откуда разность фаз

$$\alpha = \frac{2\pi \Delta}{\lambda} = 2\pi r_n \frac{n}{d}.$$

Итак, интенсивность отраженной волны, пропорциональная  $\cos^2 \alpha$ , действительно определяется структурой элементарной ячейки кристалла. Очевидно, что если атомов в ячейке не два, а много, то все рассуждения будут аналогичными.

Что же... задача решена? Интенсивности дифрагированных лучей связаны со структурой в общем-то простой формулой; расчет интенсивностей отраженных лучей по заданной структуре не сложен. Дело сводится к тому, чтобы определить разности хода между волнами, отраженными всеми «вставными» решетками. Вы можете справиться с этой задачей и для кристалла, состоящего

из сотни атомов. Вопрос лишь во времени.

Но читатель, несомненно, заметил, что расчет, о котором идет речь, не тот, который нам нужен. Задача состоит в нахождении атомного строения из данных опыта, а не в том, чтобы рассчитать дифракционную картину, исходя из сведений о структуре. Прямая задача намного сложнее обратной. Интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды результирующей волны, которая есть сумма тригонометрических функций. Не только технически сложно, но и просто невозможно определить аргументы косинусов, зная лишь квадрат их сумм. Вот если бы опыт давал значения амплитуд рассеяния, тогда дело обстояло бы совсем просто.

На первый взгляд ситуация кажется безнадежной. Долгое время исследователи действовали так называемым методом проб и ошибок. Это значит: придумывали структуру и смотрели, сочетается ли она с опытом. Но так далеко не уедешь.

Были придуманы способы обойти эту трудность. Решающую роль при этом сыграли электронно-вычислительные машины. Хотелось бы дать читателю идею о том, как эта трудность обходится, но разговор наш о рентгеноструктурном анализе затя-

нулся. «Маленькие хитрости», к которым прибегают исследователи, это, во-первых, введение в структуру тяжелого атома (тогда в первом приближении можно считать, что кристалл состоит из одних этих атомов) и, во-вторых, очень изящная теория, которая показывает, что между разными структурными амплитудами имеются связи.

Да, хорошо было бы рассказать об этом читателю, но для «Кванта» беседа была бы слишком длинной. Посему ничего не остается, как посоветовать интересующемуся читателю обратиться к специальной литературе.

Об успехах метода судят по его результатам. То обстоятельство, что на сегодня определены структуры более 15 тысяч кристаллов, в том числе несколько десятков структур белков, молекулы которых состоят из многих тысяч атомов, говорит само за себя. Определение структуры сложных молекул закладывает фундамент биологической химии и биологической физики. Эти науки находятся сейчас в бурном периоде развития. От них ждут открытия секретов жизни, болезней и смерти. Рентгеноструктурный анализ, несмотря на свой солидный шестидесятипятилетний возраст, остается на передней линии фронта науки.

$$a = a + 1!$$

Докажем, что любое число равно числу, на единицу большему:

$$a = a + 1.$$

Возьмем тождество

$$a^2 - (2a + 1)a = (a + 1)^2 - (a + 1)(2a + 1).$$

$$\begin{aligned} \text{Прибавляя к обеим его частям квадрат числа } \frac{2a+1}{2}, \quad & a - \frac{2a+1}{2} = \\ \text{получим:} \quad & = a + 1 - \frac{2a+1}{2}, \\ \left( a - \frac{2a+1}{2} \right)^2 = & \quad \text{откуда} \\ = \left( a + 1 - \frac{2a+1}{2} \right)^2. & \quad a = a + 1, \end{aligned}$$

Извлекая квадратные корни из обеих частей равенства, получим:

что и требовалось доказать.  
Где ошибка? (Этот софизм прислал в редакцию наш постоянный читатель С. Сефиков).