

Теория дифракции в неупорядоченных кристаллах, образованных линейными асимметричными молекулами

В.В. Данчук, М.А. Стржемечный

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: danchuk@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 7 июля 2011 г., после переработки 20 октября 2011 г.

Используя общие принципы теории дифракции Кривоглаза для нерегулярных кристаллов и метод разложения структурной амплитуды рассеяния по сферическим гармоникам, построена кинематическая теория дифракции для кристаллов, состоящих из линейных асимметричных молекул и характеризующихся беспорядком типа «голова–хвост». Случайные переменные, которые определяют статистику отклонений центров тяжести молекул и ориентаций их осей от средних значений, предполагаются статистически независимыми. Проведен детальный анализ для кристаллов N_2O и CO , структура которых описывается в среднем пространственной группой симметрии $Pa\bar{3}$. Полученные формулы для интенсивностей брэгговских рефлексов дают возможность восстанавливать из экспериментальных данных все параметры, характеризующие статистику отклонений значений геометрических параметров от их средних по кристаллу.

Спируючись на загальні принципи теорії дифракції Кривоглаза для нерегулярних кристалів та на метод розкладання структурної амплітуди розсіяння за сферичними гармоніками, розвинуто кінематичну теорію дифракції для кристалів, що складаються з лінійних асиметричних молекул і які характеризуються беспорядком типу «голова–хвіст». Випадкові змінні, які визначають статистику відхилень центрів тяжіння молекул і орієнтацій їх осей від середніх значень, вважаються статистично незалежними. Проведено детальний аналіз для кристалів N_2O і CO , структура яких описується у середньому просторовою групою симетрії $Pa\bar{3}$. Одержані формули для інтенсивностей бреггівських рефлексів дають можливість відтворити з експериментальних даних усі параметри, що характеризують статистику відхилень значень геометричних параметрів від їх середніх по кристалу.

PACS: 61.05.jd Теории электронной дифракции и рассеяния;
61.43.-j Неупорядоченные твердые тела;
61.66.-f Структура специфических кристаллических тел.

Ключевые слова: теория дифракции, асимметричные линейные молекулы, параметры порядка.

1. Введение

Число асимметричных молекул, состоящих из двух, трех и четырех атомов достаточно велико. Все вещества, состоящие из таких молекул, при низких температурах образуют кристаллы, которые, если судить по дифракционным данным, имеют хорошо определенную структуру. При самых низких температурах наиболее выгодна кристаллическая структура, в которой реализуется полное упорядочение по направлениям концов асимметричных молекул. Однако в зависимости от геометрических параметров молекул и их взаи-

модействий ситуация может оказаться сложнее и порядок «голова–хвост» может быть либо неполным, либо вовсе отсутствовать.

Важная характеристика рассматриваемых молекул — степень их асимметрии, определяемая распределением массы в молекуле. Еще одной важной характеристикой, определяющей тип и регулярность кристалла, является анизотропная часть межмолекулярного взаимодействия, причем существен и тип анизотропного взаимодействия, и степень его асимметричности. Так, для всех молекул HX , где X — галоген ($X = F, Cl, Br, I$), характерна водородная связь, которая «сильнее»

анизотропной части ван-дер-ваальсового взаимодействия. Именно водородная связь заставляет эти молекулы выстраиваться в регулярные, иногда довольно необычные, «цепочные» кристаллические структуры [1–3]. Следует отметить, что из-за слабой рассеивающей способности атома водорода точное определение структуры обычно производится нейтронографическим методом на дейтерированных аналогах. За исключением HI [3], который кристаллизуется в триклинную структуру $P1$, все низкотемпературные фазы HX изоморфны (орторомбическая решетка $\text{Cmc}2_1$). Таким образом, сильно анизотропная водородная связь способствует полному упорядочению «голова–хвост».

Молекулы HD в отношении вращения являются предельно квантовыми, в результате чего в основном вращательном состоянии они представляют собой почти идеальную сферу. Для «проявления» их анизотропии требуются высокие давления [4], которые вынуждают молекулы HD выстраиваться в структуру, в которой имеется порядок «голова–хвост» [5].

Имеется, однако, немногочисленная группа асимметричных молекул, у которых степень асимметрии межмолекулярного взаимодействия мала по сравнению со «средним» анизотропным и/или изотропным компонентами взаимодействия. В результате кристаллизация происходит при температурах, значительно превышающих тот дополнительный выигрыш в энергии, который может обеспечить упорядочение «голова–хвост». Это означает, что температура, при которой соответствующее фазовое превращение могло бы произойти, оказывается слишком низкой для осуществления поворотной кинетики, необходимой для выстраивания молекул в полностью регулярную структуру. Поэтому при самых низких температурах в таких кристаллах сохраняется «неистребимый» беспорядок по направлениям концов молекул. Именно такие молекулы и кристаллы из них составляют предмет рассмотрения настоящей статьи. Наиболее известные представители этой группы кристаллов — молекулярные кристаллы N_2O и CO .

Проблема порядка и его характеристики в кристаллах N_2O и CO , состоящих из асимметричных молекул, имеет давнюю историю [6]. Тем не менее до настоящего времени эта проблема окончательно не решена. Разумное описание ориентационного порядка может быть получено, если игнорировать асимметрию молекул в кристалле [7,8]. Такое описание основывается на том факте, что дифракционными методами рефлексы, характерные для структуры $P2_13$, не обнаружены. Напомним, что в этой пространственной группе симметрии молекулы упорядочены не только осями вдоль четырех направлений типа $\langle 111 \rangle$, но и по направлениям концов молекул (так называемое упорядочение «голова–хвост»). Проявления такого полного упорядочения немногочисленны [9], и их обнаружение

зидается на косвенных свидетельствах. И даже в этом случае степень упорядочения «голова–хвост» оказывается малой. Из сказанного выше можно сделать вывод, что степень указанного «полного» упорядочения незначительна и молекулы в упорядоченных фазах кристаллов N_2O и CO образуют в среднем структуру $P\bar{a}3$ с неизбежным присутствием систематического беспорядка, связанного с хаотичной ориентацией «голова–хвост» в узлах решетки. Указанный беспорядок кардинально не влияет на вид дифракционной картины от $P\bar{a}3$ структуры, однако очень сильно сказывается на таких свойствах, как низкотемпературная теплопроводность [10,11].

Ожидать самопроизвольного полного упорядочения до структуры $P2_13$ в результате переворотов на 180° нет оснований, поскольку выигрыш в потенциальной энергии δE несопоставимо мал по сравнению с барьером ΔE не только для N_2O , но и для CO . Действительно, как показывают измерения [12,13] частоты перескоков ω вблизи соответствующих предплавильных температур, барьер $\Delta E = 6020$ К для N_2O и 737 К для CO . Оценки для характерных температур равновесного упорядочения «голова–хвост» T_{ht} составляют 11 и 5 К для N_2O и CO соответственно [14]. Экстраполяция зависимости частоты перехода $\omega = \exp(-\Delta E/T)$ к этим значениям позволяет оценить температуру, при которой один поворот происходит за один час [13]. Соответствующие температуры составляют 112 К для N_2O и $17,5$ К для CO . Это означает, что при температурах порядка и ниже указанных выше значений T_{ht} повороты за типичное время физического эксперимента фактически не происходят.

Имеется еще несколько молекул со слабой анизотропией, среди которых наибольшую известность получила молекула OCS , ее вращательный спектр в жидкой капле смеси ^3He – ^4He свидетельствует о возможном проявлении сверхтекучести в микроскопическом масштабе [15]. Структура кристалла OCS была определена при температуре 90 К как ромбоэдрическая с пространственной группой $R3m$ [16]. О наличии или отсутствии порядка «голова–хвост» ничего не известно, однако весьма большое значение R -фактора (11%) может указывать на неполное упорядочение. Окончательное суждение относительно этого можно будет сделать после измерений низкотемпературной теплопроводности кристалла OCS .

Упомянутые выше исследования кристаллов N_2O и CO имели целью обнаружить и интерпретировать слабые проявления частичного упорядочения «голова–хвост». С другой стороны, «сильные» эффекты, например зависимость либронных частот от температуры, базировались на теориях, игнорирующих указанное дополнительное упорядочение. Целью настоящей работы является разработка теории дифракции на кристаллах, состоящих из асимметричных линейных

молекул, для того чтобы иметь возможность из экспериментальных данных восстанавливать параметры беспорядка, которые могут быть использованы в дальнейшем для развития последовательной теории тех явлений, которые критически зависят от статистики элементов беспорядка. Предлагаемая теория базируется на общих принципах кинематической теории рассеяния на нерегулярных кристаллах, разработанных Кривоглазом [17], с привлечением метода разложения структурной амплитуды рассеяния по сферическим гармоникам [18].

2. Теория

При рассмотрении основных положений теории будут использованы следующие предположения. Во-первых, будем считать, что своими осями молекулы в среднем ориентированы вдоль пространственных диагоналей куба, а их направления «голова–хвост» являются случайными и независимыми. Во-вторых, будем игнорировать разупорядочивающее влияние температуры, т.е. рассматривать предельно низкие температуры, при которых фактор Дебая–Валлера близок к единице; учет этого фактора легко производится в конечных формулах.

Принимая во внимание указанные приближения, в рамках кинематической теории рассеяния Кривоглаза [17] мы должны записать амплитуду рассеяния на структуре с симметрией $Ra\bar{3}$ для статистически средней симметризованной «молекулы». Поскольку в дальнейшем будут рассматриваться кристаллы N_2O и CO , соответствующие выражения запишем в явном виде. Геометрия «симметризованных молекул» представлена на рис. 1.

Интегральная интенсивность I определяется (с точностью до трудно определяемых экспериментальных характеристик, которые идентичны для каждого отдельного дифракционного эксперимента) следующим выражением:

$$I \propto \Phi(\theta)P(\mathbf{q})f_T(\mathbf{q}) \left| \sum_s F_s(\mathbf{q}) \exp(2\pi i\mathbf{q}\mathbf{R}_s) \right|^2. \quad (1)$$

Здесь суммирование производится по всем элементарным ячейкам; \mathbf{q} — переданный при рассеянии импульс; $\Phi(\theta)$ — геометрический фактор, зависящий от экспериментальной методики; θ — угол дифракции; $P(\mathbf{q})$ — фактор повторяемости; $f_T(\mathbf{q})$ — фактор Дебая–Валлера; $F_s(\mathbf{q})$ — структурная амплитуда, которая для отдельной элементарной ячейки может быть представлена в виде

$$F_s(\mathbf{q}) = \sum_c \sum_v f_v \exp(2\pi i\mathbf{q}\mathbf{R}_{vc}). \quad (2)$$

Суммирование в пределах элементарной ячейки идет по подрешеткам c и по атомам в молекуле v этой подрешетки; f_v — атомный фактор рассеяния. Суммирование

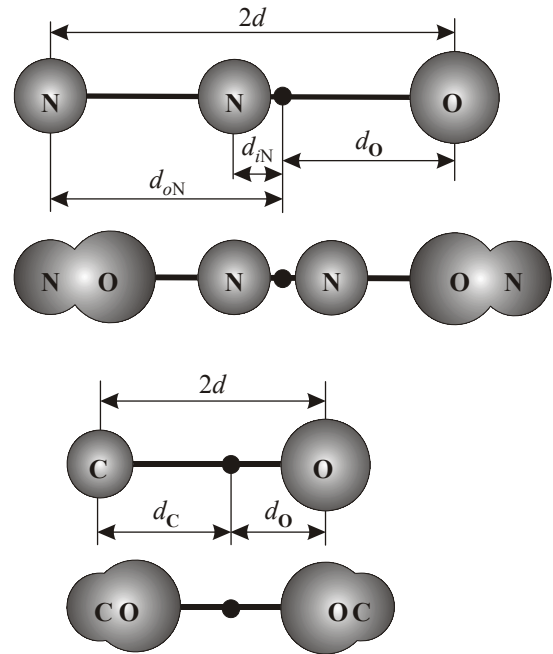


Рис. 1. Геометрические параметры истинных и «симметризованных» молекул N_2O и CO . Соотношения длин утрированы для наглядности и удобства. Жирные точки символизируют центры тяжести соответствующих молекул.

по s в (1) в идеальном случае бесконечного кристалла приводит к δ -функциям при значениях \mathbf{q} , соответствующих условиям Брэгга для данной пространственной группы; \mathbf{R}_{vc} — радиус-вектор атома v в подрешетке c , который можно представить в виде

$$\mathbf{R}_{vc} = \mathbf{R}_c^{(0)} + \mathbf{r}_{vc}, \quad (3)$$

где $\mathbf{R}_c^{(0)}$ — радиус вектор «идеального» (он же средний по кристаллу) центра элементарной ячейки c ; \mathbf{r}_{vc} — радиус вектор атома v в подрешетке c . В свою очередь (см. рис. 2 для молекулы CO),

$$\mathbf{r}_{vc} = \mathbf{r}_c + \mathbf{g}_{vc}, \quad (4)$$

где \mathbf{r}_c — смещение центра тяжести молекулы c от среднего, а выражение $\mathbf{g}_{vc} = d_v \mathbf{w}_c$ описывает разворот молекулы от среднего, где w_c — (случайная) ориентация оси молекулы на узле подрешетки c , а d_v — координата (отсчитываемая от центра тяжести) вдоль этой оси до атома v . Приведем значения расстояний d_v в интересующих нас асимметричных молекулах N_2O и CO :

$$N_2O \quad d_{iN} = 0,073 \text{ \AA}; \quad d_{oN} = 1,203 \text{ \AA}; \quad d_O = 1,117 \text{ \AA}; \\ CO \quad d_C = 0,645 \text{ \AA}; \quad d_O = 0,485 \text{ \AA}.$$

Индексы iN и oN обозначают соответственно внутренний и наружный атомы азота в молекуле N_2O , а индексы C и O — атомы углерода и кислорода, входящие в состав молекул. В результате парциальная амплитуда рассеяния одной элементарной ячейки принимает вид

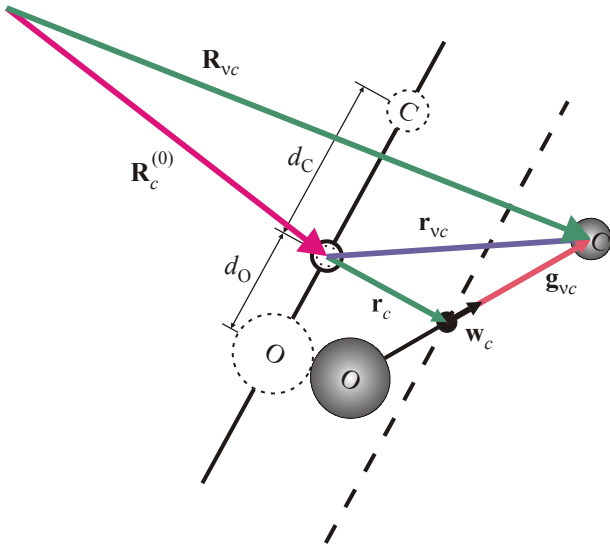


Рис. 2. Статически случайные позиционные параметры для молекулы CO.

$$F_s(\mathbf{q}) = \sum_c \exp(2\pi i \mathbf{q}(\mathbf{R}_c^{(0)} + \mathbf{r}_c)) \sum_v f_v \cos(\xi_v \mathbf{q} \mathbf{w}_c). \quad (5)$$

где \mathbf{n} — орт вектора переданного импульса ($\mathbf{q} = q\mathbf{n}$);

$$\xi_v = 2\pi d_v / a, \quad (6)$$

a — параметр решетки. Внутренняя сумма в (5), например для N_2O , имеет следующий явный вид (см. рис. 2)

$$f_N [\cos(\xi_{iN} \mathbf{q} \mathbf{w}_c) + \cos(\xi_{oN} \mathbf{q} \mathbf{w}_c)] + f_O \cos(\xi_{O} \mathbf{q} \mathbf{w}_c). \quad (7)$$

Аналогичным образом записывается соответствующее выражение для кристалла окиси углерода.

При усреднении по реализациям расположения молекулы в узлах решетки будем считать случайные величины \mathbf{r}_c и \mathbf{g}_{vc} независимыми. Усреднение по ориентациям производится по тем же процедурам, что и для чистого CO_2 [18]. В результате для среднего от суммы косинусов [19] по v , которое обозначаем как B_c , получаем

$$\begin{aligned} B_c &= \sum_v f_v \langle \cos(\xi_v \mathbf{q} \mathbf{w}_c) \rangle = \\ &= \sum_v f_v \sum_{\text{even } l \geq 0} i^l (2l+1) j_l(\xi_v q) (C_l(\mathbf{n}) \cdot \langle C_l(\mathbf{w}_c) \rangle) = \\ &= \sum_v f_v j_0(\xi_v q) - 5\eta_2 P_2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}_c) \sum_v f_v j_2(\xi_v q) + \\ &+ 9\eta_4 P_4(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}_c) \sum_v f_v j_4(\xi_v q). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $C_{lm}(\mathbf{n})$ и $C_l(\mathbf{n})$ — сферические гармоники в представлении Ракá и соответствующие сферические тензоры [19]; $\eta_N = \langle C_{20}(\mathbf{w}_c) \rangle \equiv \langle P_N(\cos \theta) \rangle$ — параметры второго ($N=2$) и четвертого ($N=4$) рангов; $P_N(\cos \theta)$ — полиномы Лежандра; $j_m(x)$ — сфериче-

ские функции Бесселя; m_c — орт вдоль равновесной ориентации молекулы на узле подрешетки c . Заметим, что коэффициенты при η_4 для CO настолько малы, что последним слагаемым в (8) для CO можно пренебречь.

Усреднение по случайным смещениям \mathbf{r}_c производится аналогично тому, как это делается при выводе выражения для фактора Дебая–Валлера. Отличие заключается в том, что учет температурного фактора задается статистикой фононного поля, а в нашем случае статических случайных смещений их распределение будет задаваться, исходя из следующих предположений. Вклад в случайный фактор r_c дают не только прямые взаимодействия с молекулами ближайшего окружения, но и смещения «волны деформации» от молекул из второй и более дальних координационных сфер. Учитывая тот факт, что расположение молекул на всех узлах отличается от регулярного (среднего), можно предположить, что случайные смещения \mathbf{r}_c по трем направлениям не скоррелированы. В качестве разумного распределения случайных векторов \mathbf{r}_c можно выбрать гауссово распределение $p(\mathbf{r}_c)$ с максимумом для среднего нулевого значения аргумента. В этом случае кумулянтное разложение среднего от экспоненты имеет одно ненулевое слагаемое [17]. Запишем это распределение в явном виде

$$p(\mathbf{r}_c) = \prod_{\alpha} \frac{1}{\sigma_{\alpha} \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r_{c\alpha}^2}{2\sigma_{\alpha}^2}\right), \quad (9)$$

где $r_{c\alpha}$ — компонента вектора смещения вдоль направления α , а σ_{α} — соответствующая дисперсия. В результате для среднего имеем

$$\langle \exp(2\pi i \sum_{\alpha} q_{\alpha} r_{c\alpha}) \rangle = \exp(-2\pi^2 \sum_{\alpha} q_{\alpha}^2 \sigma_{\alpha}^2) \equiv \exp(-M(q)). \quad (10)$$

Подчеркнем, что σ не зависит от номера подрешетки c . Если предположить, что σ одинакова для всех трех направлений, то искомое среднее упрощается и $M(\mathbf{q})$ в (10) становится равным $2(\pi\sigma q)^2$. При этом результирующее выражение для амплитуды рассеяния F_s принимает вид

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{q}) &= Q_0(\mathbf{q}) \sum_v f_v j_0(\xi_v q) - 5\eta_2 Q_2(\mathbf{q}) \times \\ &\times \sum_v f_v j_2(\xi_v q) + 9\eta_4 Q_4(\mathbf{q}) \sum_v f_v j_4(\xi_v q), \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$Q_N(\mathbf{q}) = \exp(-M(\mathbf{q})) \left[\sum_c \exp(2\pi i \mathbf{q} \mathbf{R}_c) P_N(\mathbf{n} \cdot \mathbf{m}_c) \right]. \quad (12)$$

Таким образом, в рамках сделанных предположений определению из данных рассеяния подлежат три величины η_2 , η_4 и σ для N_2O и две величины η_2 и σ для CO. С высокой точностью определяются интегральные

интенсивности для ряда наиболее сильных рефлексов с минимальными значениями индексов Миллера и, следовательно, можно записать уравнения для независимых соотношений интенсивностей и тем самым получить набор решений, что позволит определить искомую статистику.

3. Выводы

Построена кинематическая теория дифракции для кристаллов, состоящих из линейных асимметричных молекул и характеризующихся беспорядком типа «голова–хвост». Детально обсужден случай асимметричных кристаллов N_2O и CO . Полученные выражения для интенсивностей брэгговских пиков позволяют найти характеристики разупорядочения, вызванного отсутствием порядка «голова–хвост». Эти характеристики могут быть использованы для построения последовательной теории теплопроводности указанных кристаллов при низких температурах.

В заключение авторы выражают благодарность А.А. Солодовник за полезное обсуждение проблемы и С.Б. Феодосьеву за критическое прочтение рукописи.

1. M.W. Johnson, E. Sándor, and E. Arzi, *Acta Crystallogr.* **B13**, 1998 (1975).
2. E. Sándor and R.F.C. Farrow, *Nature* **213**, 171 (1967).
3. A. Ikram, B.H. Torrie, and B.M. Powell, *Mol. Phys.* **79**, 1037 (1993).
4. F. Moshary, N.H. Chen, and I.F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3814 (1993).
5. I. Goncharenko and P. Loubeyre, *Nature* **435**, 1206 (2005).
6. *The Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freiman, M.L. Klein, and A.A. Maradudin (eds.), AIP Press, Woodbury (1997).
7. Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, Ю.А. Фрейман, А.И. Эренбург, *ФНТ* **8**, 296 (1982) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 149 (1982)].
8. T.N. Antsygina, V.A. Slusarev, Yu.A. Freiman, and A.I. Erenburg, *J. Low Temp. Phys.* **56**, 331 (1984).
9. T. Atake and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2126 (1974); J.C. Burford and C.M. Graham, *Can. J. Phys.* **47**, 23 (1969); T. Atake, H. Suga, and H. Chihara, *Chem. Lett. (Jpn.)* **55**, 349 (1984); А.М. Толкачев, В.Г. Манжелий, В.П. Азаренков, А. Ежовски, Е.А. Кособуцкая, *ФНТ* **6**, 1533 (1980) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **6**, 723 (1980)].
10. P. Stachowiak, V.V. Sumarokov, J. Mucha, and A. Jeżowski, *Phys. Rev.* **B74**, 224302 (2006).
11. V.V. Sumarokov, P. Stachowiak, and A. Jeżowski, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 778 (2007) [*Low Temp. Phys.* **29**, 595 (2007)].
12. J.R. Brookeman, A. Rigamonti, and N. Sullivan, *Ferroelectrics* **54**, 53 (1980).
13. K.R. Nary, P.L. Kuhns, and M.S. Conrady, *Phys. Rev.* **B26**, 3370 (1982).
14. M.W. Melhuish and R.L. Scott, *J. Phys. Chem.* **68**, 2301 (1964).
15. S. Grebenev, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov, *Science* **279**, 2083 (1998).
16. J.S.W. Overell and G.S. Pawley, *Acta Crystallogr.* **B38**, 1121 (1982).
17. М.А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Москва (1967).
18. V.V. Danchuk, A.A. Solodovnik, and M.A. Strzhemechny, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 783 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 600 (2007)].
19. Д.А. Варшавович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).

Theory of diffraction in disordered crystals formed by linear asymmetric molecules

V.V. Danchuk and M.A. Strzhemechny

Using the general principles of Krivoglaз's theory for irregular crystals as well as the expansion of scattering structure amplitudes in spherical harmonics, a kinematic theory of diffraction has been developed for crystals, which consist of asymmetric linear molecules and which are characterized by a «head-tail» disorder. The random variables that determine the statistics of deviations of molecular centers of mass and orientations of molecular axes from their average values are supposed to be independent. Detailed analysis is carried out for the N_2O and CO cryocrystals the structure of which is described on the average by space symmetry group $Pa\bar{3}$. The final formulas for integrated intensities of Bragg lines allow reconstruction of all parameters which characterize the statistics of deviations of the relevant geometric parameters from their crystal averages.

PACS: 61.05.jd Theories of electron diffraction and scattering;
61.43.-j Disordered solids;
61.66.-f Structure of specific crystalline solids.

Keywords: theory of diffraction, asymmetric linear molecules, order parameters.