

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

В реферируемой работе¹ развит исключительно простой метод определения знаков структурных амплитуд, позволяющий после непродолжительной обработки данных эксперимента переходить к построению рядов Фурье электронной плотности кристалла. Метод полностью свободен от каких бы то ни было допущений о структуре — он не требует даже знания химической формулы соединения; желательны лишь сведения об элементарном составе исследуемого вещества.

Сущность метода заключается в следующем. Из интенсивностей рентгеновских отражений вычисляем структурные амплитуды F_H хорошо известными способами, приводим значения F к абсолютной шкале и обычными способами усреднения находим средний атомный фактор. После этого для каждого отражения мы располагаем знанием абсолютных величин единичных структурных амплитуд U_H , т. е. таких, которые равняются единице, если все атомы рассеивают в одной фазе.

Можно показать, что имеет место следующее равенство:

$$(|U_H| + |U_K|)^2 = 1 - D_{HK} + S_H S_K (U_{H+K} + U_{H-K}) + U_{H+K} U_{H-K}.$$

Здесь H и K символизируют тройки индексов дифракции $h_1 h_2 h_3$ и $k_1 k_2 k_3$, S_H и S_K это знаки U_H и U_K . Величина D_{HK} — положительная величина, меньшая 2.

Если D_{HK} неизвестно, то написанное выражение может быть использовано как неравенство, позволяющее в некоторых случаях определить S_H и S_K , если известны знаки U_{H+K} и U_{H-K} . Это обстоятельство уже было использовано во многих работах (см., например, обзор²), однако расчёты оказывались сложными и большей частью не приводили к успеху.

В реферируемой работе было обращено внимание на то, что величина D_{HK} имеет очень резкий максимум при $D_{HK} = 1$. Уже для небольшого числа пар индексов $H_i K_i$ среднее значение $D_{H_i K_i} = 1$. Если так, то

$$\begin{aligned} & \overline{(|U_{K_i}| + |U_{H+K_i}|)^2} = \\ & = \overline{S_{K_i} S_{H+K_i} U_H + S_{K_i} S_{K_i+H} U_{H+2K_i} + U_{H+2K_i} U_H}. \end{aligned}$$

Правая часть равенства должна быть положительной. Нетрудно показать, что в ряде случаев это возможно лишь тогда, когда положителен первый член правой части, т. е. тогда, когда

$$S_H = S (\overline{S_{K_i} S_{H+K_i}}).$$

Обозначим через σ среднее квадратичное значение единичной структурной амплитуды и назовём «большими» значения структурных амплитуд, превышающие 1,5 σ .

Можно показать, что при $\sigma > 0,20$ среднее значение $|S_{K_i} S_{H+K_i}|$ взятое по парам больших структурных амплитуд, равно 1. Это значит, что для каждой пары больших структурных амплитуд, с вероятностью, практически равной единице,

$$S_H = S_{K_i} S_{H+K_i}.$$

Структурных амплитуд с большими значениями будет в случае гауссова распределения примерно 12—15% от общего числа отражений. Этого количества несомненно достаточно для того, чтобы из комбинаций K_i и $H+K_i$, взятых среди больших амплитуд, определить знаки всех остальных.

Написанное равенство используют на первых стадиях работы для определения знаков больших структурных амплитуд (H , K и $H+K$ выбирают среди больших амплитуд). Трём амплитудам индексов общего типа мы имеем право приписать произвольные знаки (соответственно трём возможностям выбора начала координат в центре симметрии). Далее, обозначаем условными цифрами знаки 10—15 амплитуд; после этого начинаем устанавливать знаки при помощи равенства $S_{H+K} = S_H S_K$. Например, если знаки $+$ присвоены 057 и 311, то знак $+$ должна иметь и амплитуда отражения 368. В процессе применения равенства условные цифры расшифровываются, и в течение времени порядка 10—12 рабочих дней удаётся установить знаки нескольких сот структурных амплитуд.

Следует подчеркнуть, что новый метод работы освобождает нас от метода проб, от метода межатомных векторов, от расчёта знаков структурных амплитуд и позволяет после небольшой работы переходить сразу к построению ряда электронной плотности. Метод экономит, вероятно, не менее $\frac{3}{4}$ времени, затрачивавшихся до сих пор на определение структуры и, самое главное, позволяет нам приступить к решению структурной задачи даже в том случае, если мы не имеем ни малейшего предположения о том, как расположены атомы в ячейке (не располагаем грубой пробной структурой).

Мы упомянули выше, что равенство $S_{H+K} = S_H S_K$ осуществляется с вероятностью, практически равной единице, если $\sigma > 0,20$. Каким же структурам соответствует это условие? Значение σ следующим образом связано со структурой:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_1^N Z_j^2}{\left(\sum_1^N Z_j\right)^2},$$

где Z_j — число электронов j -го атома. Если все атомы одинаковы, то $\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}}$. Следовательно, условие $\sigma > 0,20$ соответствует требованию — в ячейке должно быть не более 25 атомов. Такие структуры, как, например, структура антрацена (28 атомов углерода в ячейке), будут исключительно легко решаться этим методом.

Однако метод применим и к более сложным случаям — для числа атомов в ячейке, равного 200. А это (см., например,²⁾ и есть предел возможностей прямого определения структуры методами рентгеноструктурного анализа.

Дело в том, что, образуя комбинации $S_H S_K$, мы можем определить знак S_{H+K} из многих пар $S_H S_K$ (как правило, от 5 до 20 способами). Если $\sigma < 0,20$, то равенство $S_{H+K} = S_H S_K$ будет выполняться с вероятностью, меньшей 1, но всё же достаточно большой. При числе атомов в ячейке около 200 это равенство будет выполняться в среднем в двух случаях из трёх. Таким образом, новый метод может быть применён для centrosymmetричных кристаллических структур любой степени сложности.

Метод был применён с полным успехом для установления структуры моноклинной формы метаборной кислоты (12 молекул в ячейке!). Все существовавшие до сих пор методы оказались в этом случае бессильными.

Таким образом, реферируемый метод резко расширил возможности рентгеноструктурного анализа.

А. И. Китайгородский

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 5, 68, 1952.
2. А. И. Китайгородский, УФН, № 1, 1952.