

М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

Основы структурного анализа химических соединений

Издание 2-е,
переработанное и дополненное

Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов
химических специальностей университетов



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1989

ББК 24.4

П59

УДК 543

Рецензент:

доктор физико-математических наук В. И. Симонов
(Институт кристаллографии АН СССР)

Порай-Кошиц М. А.

П59 Основы структурного анализа химических соединений: Учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1989. — 192 с.: ил.

ISBN 5-06-000074-5

Рассматриваются вопросы структурной кристаллографии и теории дифракции рентгеновского излучения, методы решения проблемы «начальных фаз», наиболее существенные приложения структурных исследований в химии. Сравниваются возможности трех дифракционных методов: рентгеновского, нейтронографического и электронографического. Во втором издании расширены ключевые разделы современного рентгеноструктурного анализа: кинематические схемы дифрактомеров, основы статистического определения начальных фаз (знаков) структурных амплитуд, распределение электронной плотности в межъядерном пространстве по прецизионным данным.

Предназначается для студентов химических специальностей университетов.

П 1704000000—542
001(01)—89 123—89

ББК 24.4

543

Учебное издание

Порай-Кошиц Михаил Александрович

ОСНОВЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*. Редактор *Г. С. Гольденберг*. Мл. редакторы *С. М. Ерохина*, *Л. С. Макаркина*. Художественный редактор *Е. Д. Косырева*. Художник *В. В. Гарбузов*. Технический редактор *Г. А. Виноградова*.
Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 7968

Изд. № ХИМ-875. Сдано в набор 26.05.89. Подп. в печать 01.12.89. Формат 84×108¹/₃₂. Бум. кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 10,08 усл. печ. л. 10,29 усл. кр.-отт. 10,42 уч.-изд. л. Тираж 7000 экз.
Заказ № 1515. Цена 40 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8
Государственного комитета СССР по печати.
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.

ISBN 5-06-000074-5

© Издательство «Высшая школа», 1982
© М. А. Порай-Кошиц, 1989, с изменениями

Автор этой книги назвал период 40—50-х годов эпохой романтического рентгеноструктурного анализа, так как расшифровка атомной структуры кристалла каждого соединения тогда представляла собой увлекательную задачу, похожую на решение шахматных головоломок. Каждый случай требовал своего индивидуального подхода, использования малейших намеков, содержащихся в рентгеновских данных или в физико-химических свойствах вещества. Применялись разнообразные весьма тонкие методы обработки экспериментального материала, призванные извлечь из него именно те детали структуры, которые представлялись ключевыми для дальнейшего продвижения в анализе расположения атомов. Высоко ценилось изящество приемов, позволявших добиться результата с минимальной затратой времени и средств на получение экспериментальных данных и на расчетные процедуры. Выполнением структурных исследований могли заниматься лишь высококвалифицированные специалисты.

За последнее десятилетие дифракционный рентгеноструктурный анализ (РСА) претерпел существенные изменения. Научно-техническая революция коренным образом изменила значение РСА для химии, резко расширила круг химических задач, решаемых с помощью РСА, и в итоге превратила его в один из основных физических методов любого раздела химии.

Благодаря разработке целого ряда новых методов и подходов к решению структурных задач, основанных на широком применении ЭВМ и автоматизации трудоемкого дифракционного эксперимента, изучение кристаллической структуры большинства соединений (за исключением сложных биологических объектов — белков и других подобных им соединений) значительно ускорилось и упростилось. Неспециалисту в области кристаллографии войти в курс дела стало гораздо легче; достаточно ознакомиться с общими понятиями и номенклатурой «симметрией» кристаллографии, основными положениями и формулами теории структурного анали-

за, наиболее типичными методами расшифровки кристаллической структуры и схемами стыковки отдельных стадий решения структурой задачи. Остальное — детали отдельных методов анализа структуры и практической работы на дифрактометре и у пультов управляющей и решающей ЭВМ — можно освоить в дальнейшем процессе первой (и, вероятно, не только первой) пробы своих сил на поприще структурного анализа. Это позволяет включиться в рентгеноструктурные исследования химикам самого различного профиля; требуется лишь сравнительно небольшая дополнительная специальная подготовка. Естественно поэтому, что ознакомление с основами современного РСА вошло в общий курс лекций по кристаллохимии, читаемых на химических факультетах университетов, как неотъемлемая составляющая часть этого курса.

Предлагаемое учебное пособие представляет собой обзор основ теории анализа атомной структуры кристаллов, предназначенный для студентов старших курсов университетов и полезный для научных работников-химиков, неискушенных в области рентгеноструктурного анализа и желающих принять участие в структурных исследованиях.

Во второе издание книги внесен ряд существенных изменений. Полностью переработаны и значительно расширены три ключевых раздела современного РСА: описание кинематических схем автоматических дифрактометров, используемых в настоящее время в нашей стране и за рубежом, изложение основ прямого (статистического) метода определения знаков и начальных фаз структурных амплитуд и заключительный раздел, посвященный прецизионному определению электронной плотности в межъядерном пространстве — новому многообещающему и принципиально важному для теории химической связи разделу РСА. Кроме того, внесен ряд дополнений и изменений, призванных упростить понимание некоторых сложных для студентов-химиков математических основ РСА, а также дополнений, вводящих читателя в курс некоторых новых перспективных приемов расшифровки кристаллических структур.

Автор глубоко признателен проф. В. И. Симонову и Т. С. Ходашовой за ценные замечания при подготовке второго издания рукописи, а также В. Н. Щуркиной и Н. А. Порай-Кошиц за помощь при ее оформлении.

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кристаллическое состояние вещества характеризуется трехмерной периодичностью размещения строительного материала. Именно на этой особенности основана дифракция рентгеновских лучей, пропускаемых через кристалл, а значит, и весь рентгеноструктурный анализ кристаллов.

Периодическая повторяемость одинаковых атомных группировок, или, иначе говоря, трансляционная симметрия в их расположении, является обязательным свойством всякого кристалла. Но атомы кристалла могут быть связаны между собой не только трансляциями, но и другими операциями симметрии. Присутствие последних также сказывается в той или иной степени на дифракционных эффектах и, следовательно, может быть использовано в процессе определения атомной структуры вещества.

Понятно поэтому, что изложение основ рентгеноструктурного анализа кристаллов немыслимо без предварительного ознакомления с некоторыми понятиями, представлениями и обозначениями, принятыми в структурной кристаллографии, и в первую очередь в теории симметрии кристаллов. В задачу автора отнюдь не входит последовательное изложение всех основ теории симметрии. Рассматриваются лишь те ее аспекты, которые абсолютно необходимы для понимания особенностей дифракционных эффектов, возникающих при прохождении рентгеновских лучей через кристаллы, и для правильного (грамотного) описания самой структуры кристалла.

Речь пойдет главным образом о трансляционных группах, о наиболее существенных положениях «решетчатой кристаллографии», включая понятие об обратной решетке, и, наконец, о пространственных группах симметрии, их классификации, изображении и обозначении.

ях*. Предполагается, что читатель знаком с основами теории симметрии конечных фигур, например, из курса по физической химии, основ молекулярной спектроскопии или квантовой химии.

А. ОПИСАНИЕ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛА

§ 1. Группа трансляций — решетка кристалла

Трехмерная периодичность — обязательное свойство структуры идеального кристалла. Выберем три некопланарных трансляционных направления в качестве координатных осей. Обозначим минимальный трансляционный вектор вдоль оси X через $\mathbf{a}$, вдоль оси Y — через $\mathbf{b}$, вдоль оси Z — через $\mathbf{c}$. Допустим (временно, до более глубокого анализа симметрии кристаллической структуры), что оси X , Y и Z выбраны так, что параллелепипед, построенный на векторах $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, не содержит (внутри себя или на своих гранях) точек, трансляционно эквивалентных его вершинам. Понятно, что самосовмещение пространства должно достигаться и при любом последовательном повторении любой из трех «первичных» трансляций $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, т. е. при переносе на любой вектор $\mathbf{t}_{mnp}$, удовлетворяющий условию

$$\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (1)$$

где m , n , p — любые целые числа.

Такую совокупность векторов $\mathbf{t}_{mnp}$ называют *трансляционной группой* кристалла (трансляционной подгруппой пространственной группы симметрии) или коротко — *решеткой* кристалла.

Трансляционную группу обычно изображают в виде совокупности точек, отмечающих концы всех трансляционных векторов, отложенных от общего начала координат (рис. 1, a , b). Нетрудно видеть, что система таких точек, удовлетворяющая условию (1), действительно располагается по узлам трехмерной решетки.

Отметим, что термин «решетка» применяется в кристаллохимии в двух разных значениях. В теории симметрии решетка — это совокупность трансляций; узлы решетки — математические точки, а не материальные частицы. В описательной кристаллохимии и особен-

* Впрочем, для тех, кто хочет ознакомиться лишь с общими основами современного рентгеноструктурного анализа и не слишком интересуется символикой и обозначениями операций симметрии, связывающих атомы в кристаллах, можно рекомендовать полностью пропустить весь раздел Б первой главы, посвященный пространственным группам симметрии.

но в кристаллофизике тот же термин часто используется для пояснения способа размещения всех или части атомов кристалла. Во избежание путаницы можно рекомендовать применение термина «решетка кристалла» или «кристаллическая решетка» только в рамках теории симметрии и «атомная решетка» (или «атомная подрешетка», если имеется в виду лишь часть атомов) — при описании размещения атомов в кристаллической структуре. Такое терминологическое разграничение важно, в частности, потому, что некоторые поясняющие термины (такие, как объемноцентрированная или гранецентрированная решетка) могут не совпасть применительно к симметрии и к размещению атомов определенного сорта в одной и той же кристаллической структуре.

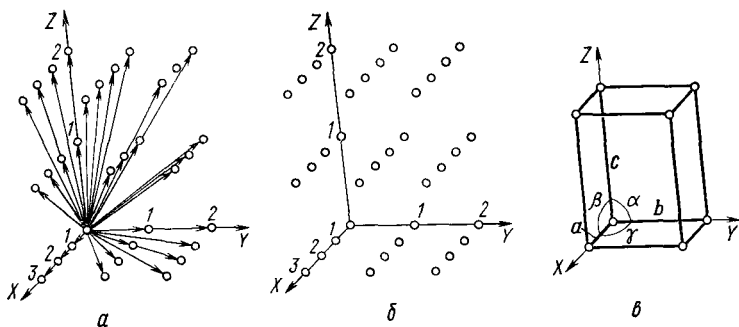


Рис. 1. Изображение трансляционной группы (решетки) кристалла (а и б); параллелепипед повторяемости (в)

В соответствии с соотношением (1) для задания решетки кристалла в общем случае необходимо указать три векторных параметра $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ или шесть скалярных: размеры трансляций a , b , c и углы между их направлениями α , β , γ (α — угол между осями Y и Z ; β — между X и Z ; γ — между X и Y , рис. 1, в). Эти шесть величин называются *параметрами решетки*, а построенный на них параллелепипед — параллелепипедом повторяемости. Если оси X , Y , Z выбраны в соответствии с определенными принятыми в кристаллографии правилами (см. ниже гл. I, § 10), то параллелепипед повторяемости называют *элементарной ячейкой* кристалла.

§ 2. Индексы узлов, узловых рядов и узловых сеток решетки кристалла

Трансляционная система кристалла играет определяющую роль в геометрии дифракционного эффекта, возникающего при прохождении рентгеновских лучей

через кристалл. Параметры и другие характеристики решетки входят во все основные формулы рентгеноструктурного анализа. Поэтому следует познакомиться с некоторыми вспомогательными понятиями и обозначениями «решетчатой кристаллографии». К таковым относятся понятия узловых рядов и узловых сеток и вспомогательный образ — обратная решетка.

Индексы узлов. При описании решетки кристалла один из ее узлов выбирают за начало координат. Все узлы решетки нумеруют по порядку вдоль координатных осей. Каждый узел характеризуется, следовательно, тремя целыми числами m , n и p , называемыми индексами узла. Их совокупность, записанная в форме $\cdot mnp \cdot$, называется символом узла. Любую трансляцию можно записать с помощью вектора, проведенного из начала координат в соответствующий узел $\cdot mnp \cdot$, в виде

$$\mathbf{t}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Аналогичным образом вектор, проведенный из начала координат элементарной ячейки в любую ее точку, можно представить как

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \quad (2)$$

где x , y , z — числа, меньшие единицы, имеют смысл координат некоторой точки ячейки, выраженных в долях ребер ячейки a , b и c соответственно (относительные координаты точки).

Индексы узловых рядов. В решетке можно провести множество узловых рядов разной ориентации (рис. 2, *а*). Семейству (серии) параллельных друг другу узловых рядов приписывают в качестве символа индексы ближайшего к началу координат узла, через который проходит узловой ряд, непосредственно пересекающий начало координат. Серия узловых рядов обозначается $[mnp]$. В решетке, изображенной на рис. 2, *а*, показаны узловые ряды четырех разных серий. Их символы: $[210]$, $[010]$, $[110]$ и $[120]^*$.

Индексы узловых сеток. В любой решетке можно провести множество серий узловых сеток разной ориентации (рис. 2, *б*). Каждая серия характеризуется своим наклоном к координатным осям и своим межплоскостным расстоянием.

* Подразумевается, что изображенные ряды лежат в плоскости XY кристалла. Поэтому третий индекс всюду равен нулю.

Наклон серии сеток передается ее символом (hkl) . Индексами серии сеток h , k и l называют число частей, на которое разбиваются ребра элементарной ячейки (a , b и c соответственно) данной серией сеток. Так, на рис. 2, б приведены сетки с индексами (100) , (110) , $(320)^*$.

Будем, как и ранее, считать, что оси X , Y и Z выбраны так, что параллелепипед, построенный на параметрах a , b , c , остается «пустым» — не содержит дополнительных узлов ни в своем объеме, ни на гранях. Таковую решетку называют *примитивной*.

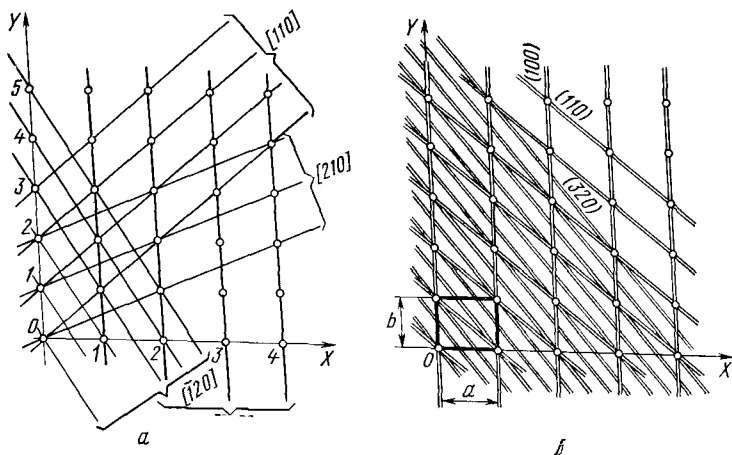


Рис. 2. Серии узловых рядов (а) и серии узловых сеток решетки (б)

Докажем следующее важное положение: в примитивной решетке индексы любой серии сеток (hkl) суть числа, не имеющие общего множителя.

Сетка, относящаяся к серии (hkl) и ближайшая к началу координат, отсекает на осях отрезки a/h , b/k и c/l . Уравнение этой сетки

$$\frac{x}{a/h} + \frac{y}{b/k} + \frac{z}{c/l} = 1 \quad \text{или} \quad h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} = 1.$$

Сетка является узловой, т. е. проходит через некоторые точки с координатами $x=ma$, $y=nb$, $z=pc$, где m , n , p — целые числа. Следовательно, должно удовлетво-

* Предполагается, что показанные сетки параллельны третьей оси Z кристалла, т. е. не пересекают ребро c . Поэтому третий индекс всюду равен нулю.

ряться равенство $mh+nk+pl=1$ с целочисленными m , n , p и h , k , l . Это возможно лишь при условии, что mh , nk , pl и, следовательно, h , k , l не имеют общего множителя.

Межплоскостные расстояния. Вторая характеристика серии узловых сеток — межплоскостное расстояние d_{hkl} — зависит как от индексов этой серии сеток, так и от параметров решетки. В общем случае эта зависимость имеет вид *

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{s} \left\{ \left(\frac{h \sin \alpha}{a} \right)^2 + \left(\frac{k \sin \beta}{b} \right)^2 + \left(\frac{l \sin \gamma}{c} \right)^2 + \right. \\ \left. + 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2 \frac{lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \right. \\ \left. + 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right\}, \quad (3)$$

где $s = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$.

Она, естественно, упрощается при повышении симметрии кристалла. Так, например, если координатная система ортогональна, т. е. $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ромбическая симметрия), то

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Если, кроме того, $a = b$ (тетрагональная симметрия), то

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

в случае $a = b = c$ (кубическая симметрия)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2).$$

Эти формулы имеют практическое значение. Они позволяют определять индексы узловых сеток и параметры решеток по межплоскостным расстояниям, найденным из рентгенограмм (см. § 7 гл. II).

§ 3. Обратная решетка

В физике часто приходится иметь дело со скалярными произведениями векторов: $(\mathbf{rH}) = rH \cos \varphi$, где φ — угол между векторами. Как известно, при использова-

* Вывод формулы — см. § 3.

нии ортогональной системы координат с одинаковыми единичными векторами выражение скалярного произведения через компоненты векторов r_X, r_Y, r_Z и H_X, H_Y, H_Z имеет очень простой вид:

$$(\mathbf{rH}) = r_X H_X + r_Y H_Y + r_Z H_Z. \quad (4)$$

Если, однако, система неортогональна и (или) единицы измерения по осям различны, то представление $(\mathbf{rH})$ через компоненты значительно усложняется. Чтобы сохранить запись в форме (4), помимо основной координатной системы вводится вторая, так называемая взаимная или обратная система координат, и один из векторов выражается через компоненты в основной системе, другой — через свои компоненты в обратной системе.

В частности, к этому средству приходится прибегать и в структурной кристаллографии.

Осевые орты взаимной системы $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ определяются через осевые векторы кристаллографической системы $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ единичной матрицей скалярных произведений:

$$M \begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{pmatrix},$$

т. е. соотношениями

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}^* \mathbf{b}) &= (\mathbf{a}^* \mathbf{c}) = 0, & (\mathbf{a}^* \mathbf{a}) &= M, \\ (\mathbf{b}^* \mathbf{a}) &= (\mathbf{b}^* \mathbf{c}) = 0, & (\mathbf{b}^* \mathbf{b}) &= M, \\ (\mathbf{c}^* \mathbf{a}) &= (\mathbf{c}^* \mathbf{b}) = 0, & (\mathbf{c}^* \mathbf{c}) &= M. \end{aligned} \quad (5) \quad \text{и} \quad (6)$$

Если теперь вектор $\mathbf{r}$ представить в кристаллографической системе $\mathbf{r} = r_X \mathbf{a} + r_Y \mathbf{b} + r_Z \mathbf{c}$, а вектор $\mathbf{H}$ — во взаимной системе $\mathbf{H} = H_X \mathbf{a}^* + H_Y \mathbf{b}^* + H_Z \mathbf{c}^*$, то, учитывая соотношения (5) и (6), снова получим $(\mathbf{rH}) = r_X H_X + r_Y H_Y + r_Z H_Z$, если $M = 1$, и

$$(\mathbf{rH}) = M (r_X H_X + r_Y H_Y + r_Z H_Z) \quad (7)$$

в общем случае.

Геометрический смысл соотношений (5) и (6) очень прост.

Соотношения $(\mathbf{a}^* \mathbf{b}) = (\mathbf{a}^* \mathbf{c}) = 0$ означают, что вектор $\mathbf{a}^*$ перпендикулярен и вектору $\mathbf{b}$ и вектору $\mathbf{c}$, т. е. плоскости YZ . Аналогично, вектор $\mathbf{b}^*$ перпендикулярен плоскости XZ , а вектор $\mathbf{c}^*$ — плоскости XY .

Соотношение $(\mathbf{a}^* \mathbf{a}) = M$ означает, что $a^* a \cos(\widehat{aa^*}) = M$. Но $a \cos(\widehat{aa^*})$ — это межплоскостное расстояние

между параллельными гранями YZ элементарной ячейки, т. е. межплоскостное расстояние d_{100} (рис. 3, а). Следовательно, длина осевого вектора обратной решетки равна

$$\left. \begin{aligned} a^* &= M/d_{100}, \\ \text{и аналогично } b^* &= M/d_{010}, \\ c^* &= M/d_{001}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

По своей длине осевые орты $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ обратны межплоскостным расстояниям серии плоскостей (100) , (010) и (001) соответственно (с масштабным коэффициентом M).

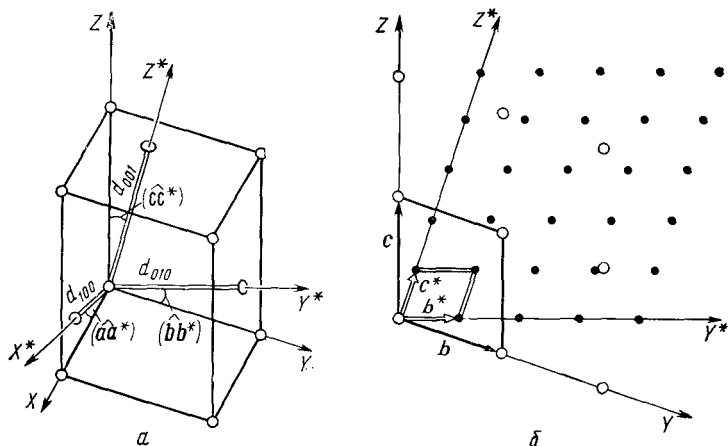


Рис. 3. Направление осей обратной координатной системы (а); построение обратной решетки (б)

Используем осевые орты $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ для построения второй решетки, т. е. введем систему точек $\cdot hkl \cdot^*$, удовлетворяющих условию

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (9)$$

где h, k, l — любые целые числа (рис. 3, б).

Решетку, построенную таким образом, называют *обратной* по отношению к кристаллографической. Этот вспомогательный геометрический образ широко используется в рентгеноструктурном анализе для интерпретации рентгенограмм.

На рис. 4, а изображены прямая и обратная решетки (условно взяты двумерные решетки; третий индекс

каждого узла можно считать равным нулю). В обратной решетке проведен узловой ряд через точки $\cdot 110 \cdot^*$, $\cdot 220 \cdot^*$, $\cdot 330 \cdot^*$, т. е. узловой ряд $[110]^*$. На том же рисунке показана серия плоскостей основной решетки, имеющая те же индексы (110). Как видно, они взаимно перпендикулярны. На рис. 4, б то же построение относится к узловому ряду $[310]^*$ обратной решетки и серии узловых сеток (310) основной решетки. Узловой ряд $[310]^*$ снова перпендикулярен плоскости (310). Кроме того, легко видеть, что чем больше длина вектора $\mathbf{H}_{hkl}$ обратной решетки, тем меньше межплоскостное расстояние в соответствующей серии плоскостей d_{hkl} основной решетки.

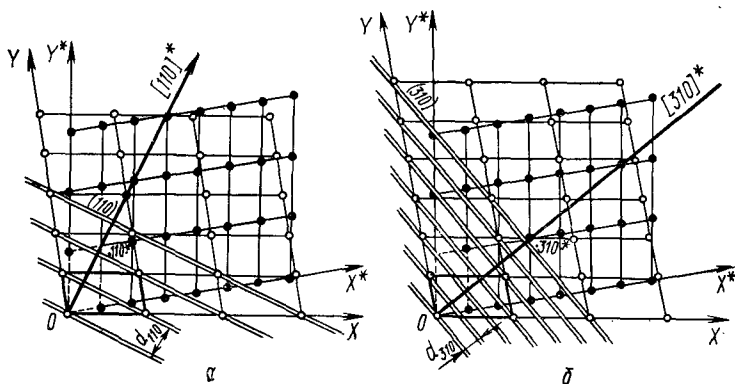


Рис. 4. Взаимные ориентации узловых рядов обратной решетки и узловых сеток решетки кристалла:

а — сетки (110) и узловой ряд $[110]^*$; б — сетки (310) и узловой ряд $[310]^*$

В общем виде справедливо следующее соотношение.

Вектор $\mathbf{H}_{hkl}$, проведенный из начала координат в любой узел обратной решетки $\cdot hkl \cdot^*$, ближайший к началу в данном узловом ряду, всегда перпендикулярен узловому ряду основной (кристаллографической) решетки, имеющей те же индексы, а длина этого вектора $|\mathbf{H}_{hkl}|$ обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию d_{hkl} . Если обозначить единичный по длине вектор нормали к серии плоскостей (hkl) через $\mathbf{N}_{hkl}$ (где $|\mathbf{N}_{hkl}| = 1$), то сформулированное свойство можно записать в виде соотношения

$$\mathbf{H}_{hkl} \equiv h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = M \frac{1}{d_{hkl}} \mathbf{N}_{hkl}. \quad (10)$$

Так как узловый ряд $[hkl]^*$ далее содержит узлы $\cdot 2h2k2l \cdot$, $\cdot 3h3k3l \cdot$ и т. д., то в более общей форме

$$\mathbf{H}_{pqr} \equiv nh\mathbf{a}^* + nk\mathbf{b}^* + nl\mathbf{c}^* = M \frac{n}{d_{hkl}} \mathbf{N}_{hkl}, \quad (11)$$

где $p=nh$, $q=nk$, $r=nl$.

В скалярной форме $|\mathbf{H}_{pqr}| = M \frac{n}{d_{hkl}}$. Соотношения (8) можно рассматривать как частные случаи этого общего соотношения.

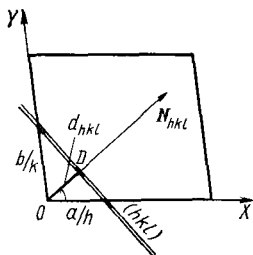


Рис. 5. К доказательству соотношения (11)

Для доказательства справедливости формулы (11) умножим обе части этого равенства скалярно на один из осевых векторов решетки кристалла, например $\mathbf{a}$. С учетом соотношений (5) и (6) в левой части имеем

$$(\mathbf{H}_{pqr}\mathbf{a}) = Mnh. \quad (12)$$

В правой части соотношения (11) $\mathbf{N}_{hkl}$, по определению, есть единичный вектор нормали к серии плоскостей (hkl) , следовательно,

$$(\mathbf{N}_{hkl}\mathbf{a}) = |\mathbf{a}| \cos(\mathbf{N}_{hkl}\mathbf{a}).$$

На рис. 5 изображена ближайшая к началу координат сетка (hkl) и проведена нормаль к ней $\mathbf{N}_{hkl}$. На оси X отмечен отрезок a/h , отсекаемый этой сеткой, а на нормали $\mathbf{N}_{hkl}$ — расстояние d_{hkl} . Очевидно, что $\cos(\mathbf{N}_{hkl}\mathbf{a}) = \frac{d_{hkl}}{a/h} = \frac{d}{a} h$, а вся правая часть (11)

$M \frac{n}{d} a \frac{d}{a} h = Mnh$. Повторив те же операции при скалярном перемножении обеих частей равенства (11) на $\mathbf{b}$ и на $\mathbf{c}$, убеждаемся, что все три компоненты (проекции на оси) векторов, представляющих левую и правую части равенства, совпадают. Значит, оба вектора $\mathbf{H}_{pqr}$ и $M \frac{n}{d_{hkl}} \mathbf{N}_{hkl}$ равны по длине и совпадают по направлению.

Соотношения (10) и особенно (11) будут использованы в последующих разделах при выводе основных формул структурного анализа.

Соотношение (10) дает также основу для вывода формулы (3), связывающей межплоскостное расстояние некоторой серии плоскостей (hkl) с параметрами решетки a , b , c , α , β , γ . Положив $M=1$ и взяв скалярный квадрат от обеих частей равенства (10), получим

$$1/d_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \gamma^*. \quad (13)$$

Далее требуется выразить параметры обратной решетки через параметры кристаллографической, воспользовавшись скалярным представлением соотношений (5) и (6) *. В частности, в случае ортогональной решетки ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ и соответственно $\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90^\circ$) мы имеем просто $a^*=1/a$, $b^*=1/b$, $c^*=1/c$ и соотношение (13) упрощается до

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Б. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

§ 4. Обозначения элементов симметрии конечных фигур, принятые в структурной кристаллографии

В фигурах и телах конечных размеров симметрия проявляется в том, что равные части фигуры могут быть совмещены друг с другом либо путем поворота всей фигуры в целом, либо зеркальным отражением в плоскости, пересекающей фигуру, либо одновременным проведением обеих этих операций — поворота и отражения в плоскости, перпендикулярной оси поворота. В частности, поворот на 180° , сопровождаемый отражением, приводит к инверсии фигуры. Обычно именно эти операции и соответствующие им геометрические образы — элементы симметрии — и берутся за основу при описании групп симметрии конечных фигур. Хорошо известны и их обозначения: поворотные оси C_n (n — порядок оси), зеркальное отражение C_s , зеркально-поворотные оси S_n и центр инверсии S_2 или C_i **.

Можно, однако, взять за основу не повороты, зеркальные отражения и повороты, сопровождаемые отражением, а несколько иную исходную систему: повороты, инверсию и повороты, сопровождаемые инверсией.

В этом случае зеркальное отражение может рассматриваться как поворот на 180° , совмещенный с инверсией, а зеркальные повороты по определенным правилам, относящимся к порядку оси поворота, сводятся

* См.: Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. I. Изд-во МГУ, 1964. С. 316—317.

** Заметим, что понятие элемента симметрии соответствует не одной, а ряду операций симметрии, производных от одной из них. Так, например, поворотная ось C_3 содержит представление о самосовмещении фигуры при поворотах как на 120° , так и на 240° и 360° .

к инверсионным поворотам. В структурной кристаллографии принята именно эта вторая система опорных операций симметрии; на ней основана номенклатура групп симметрии, характеризующих атомную структуру кристаллов. Применяется и совсем иной способ обозначения элементов симметрии; поворотные оси обозначаются цифрами 1, 2, 3..., отвечающими порядку оси, инверсионные оси обозначаются теми же цифрами с чертой $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$,... В частности, $\bar{1}$ — означает центр инверсии. Для плоскостей зеркального отражения принято обозначение m (хотя в принципе можно использовать и $\bar{2}$). Соотношение между двумя системами и способами обозначений выглядит очень просто:

$$C_1 = 1, C_2 = 2, C_3 = 3, C_4 = 4, C_6 = 6;$$

$$C_l = \bar{1}, C_s = \bar{2} = m, S_3 = \bar{6}, S_4 = \bar{4}, S_6 = \bar{3}.$$

Само понятие симметрии наиболее просто и без внутренних противоречий можно ввести следующим образом.

Нам известны только три действия, которые не изменяют взаимное расположение всех точек любой произвольно выбранной фигуры (тела): это перемещение фигуры как целого, ее инверсия (отражения в точке) и зеркальное отражение. Но, как было сказано, зеркальное отражение может быть сведено к комбинации из перемещения и инверсии. Поэтому можно ограничиться лишь двумя действиями — движением и инверсией как единственными простыми операциями, сохраняющими взаимное расположение (расстояния, углы и т. д.) всех точек любой фигуры. Эта констатация и служит основой для введения понятия симметрии.

Фигуру называют симметричной, если в результате определенного движения, инверсии или совместного проведения этих двух действий все ее точки совпадут с точками, характеризующими первоначальное положение фигуры. Действия, приводящие к самосовмещению фигуры, называют операциями симметрии*.

§ 5. Закрытые и открытые операции симметрии

Перечисленные операции симметрии называют *закрытыми*, поскольку они могут быть применены к ограниченному участку пространства.

Симметрические преобразования, свойственные только бесконечным по размерам фигурам, называют *открытыми* операциями симметрии. Таковыми являются

* Если фигура совмещается со своим первоначальным положением только при повороте на 360° или после совершения полного колебания, то ее можно считать асимметричной или тривиально симметричной. Такой симметрией обладает любое тело. В теории групп симметрии соответствующая операция считается единичной операцией симметрии.

ся: простые переносы (трансляции), скользящее отражение и винтовые повороты. Так, например, бесконечная (в одном измерении) фигура, показанная на рис. 6, *а*, может быть самосовмещена переносами на расстоя-

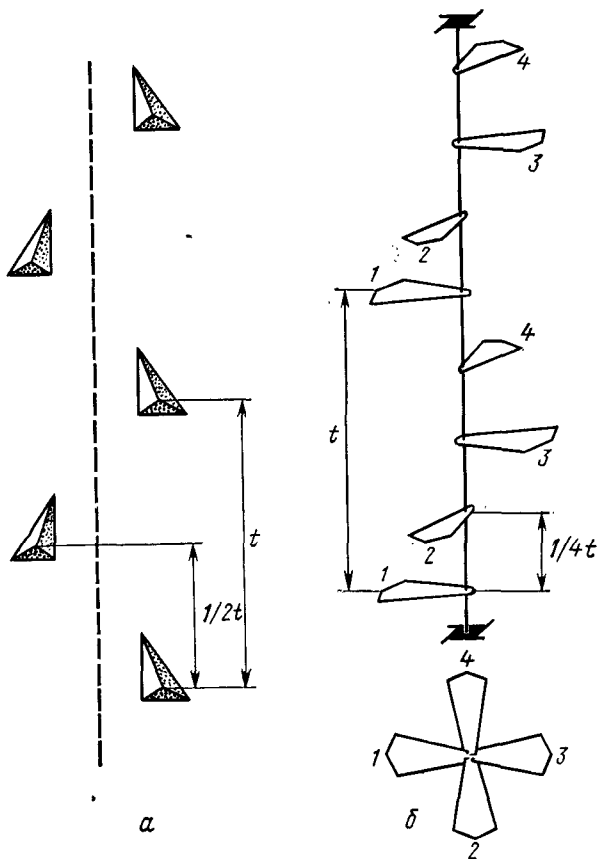


Рис. 6. Скользящее отражение (*а*) и винтовое вращение (*б*)

ния t или $2t$, $3t$ и т. д. или скользящим отражением (переносом, сопровождаемым отражением в плоскости, параллельной направлению переноса) со скольжением, равным $1/2t$, $3/2t$ и т. д. Фигура, изображенная на рис. 6, *б*, может быть совмещена как переносами на t , $2t$, ..., так и винтовым вращением, например поворотом на 90° , сопровождаемым смещением вдоль оси вращения на $1/4t$.

Понятно, что винтовые оси, так же как и поворотные или инверсионные, могут иметь разный *порядок n* в соответствии со значением делителя окружности ($360/n$), отвечающего минимальному углу поворота в операции симметрии.

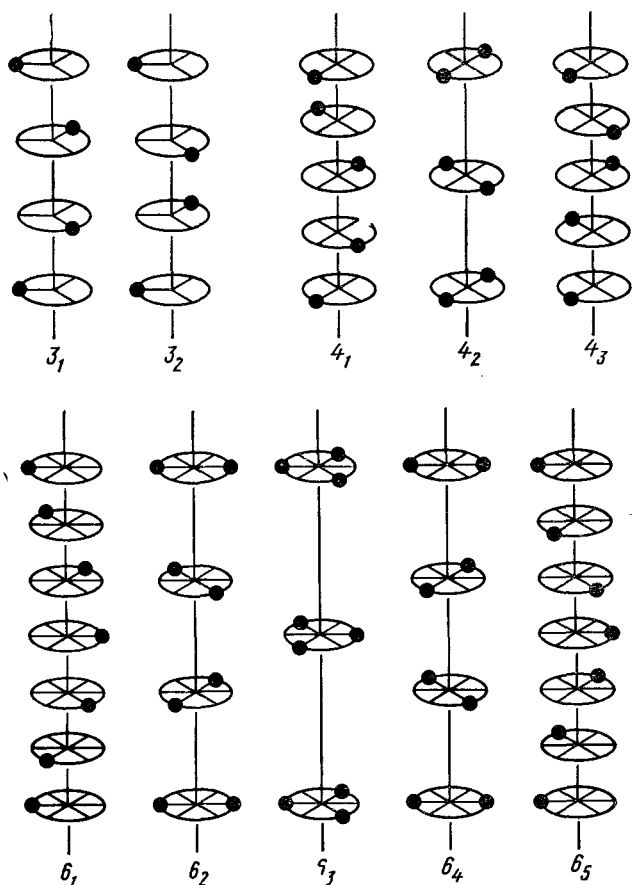


Рис. 1. Винтовые оси третьего, четвертого и шестого порядков

Оси винтового вращения (коротко — винтовые оси) обозначаются цифрами, отвечающими порядку оси, с цифровыми индексами: 2_1 — винтовая ось второго порядка; 3_1 и 3_2 — винтовые оси третьего порядка (право-

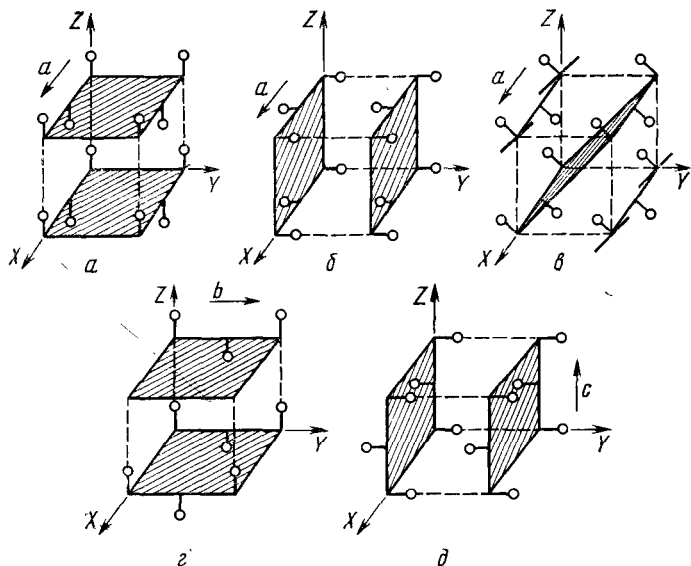


Рис. 8. Плоскости скользящего отражения с осевым скольжением:

а, б, в — *а*-скольжение; *г* — *б*-скольжение; *д* — *с*-скольжение

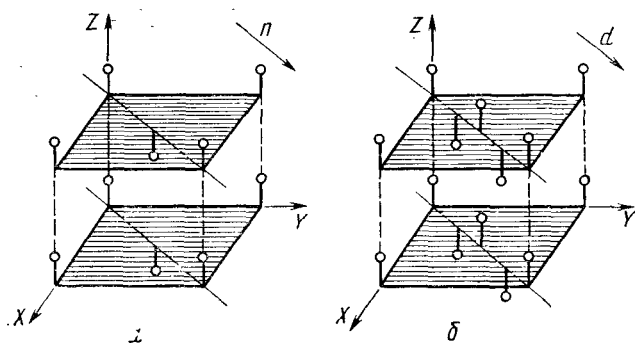


Рис. 9. Плоскости скользящего отражения с диагональным скольжением:

а — *п*-скольжение; *б* — *д*-скольжение

и левовращающая); $4_1, 4_2, 4_3$ — оси четвертого порядка; $6_1, 6_2, \dots, 6_5$ — оси шестого порядка. Индивидуальные особенности этих осей показаны на рис. 7.

Для плоскостей скользящего отражения, так же как и для плоскости зеркального отражения (m), применяются буквенные обозначения, разные в зависимости от направления скольжения: a означает скольжение вдоль оси X ; b — вдоль оси Y ; c — вдоль оси Z , n или d — по направлению диагонали в координатной плоскости элементарной ячейки. При этом безразлично, как ориентирована сама плоскость скольжения. Так, например, все три плоскости скользящего отражения, изображенные на рис. 8, a, b, c , обозначаются как a -плоскости (скольжения вдоль оси X).

Величина смещения при осевом скольжении всегда составляет половину трансляции вдоль оси, при диагональном скольжении она равна либо половине диагонали ячейки (n -плоскость), либо одной четвертой ее (d -плоскость) (рис. 9, a, b).

§ 6. Точечные и пространственные группы симметрии

Совокупность операций симметрии, которые можно выполнить на одной и той же фигуре, называют группой симметрии. Группы симметрии, составленные из одних закрытых операций, называются *точечными*. Точечные группы описывают все возможные случаи симметрии конечных фигур, в частности молекул. Группы симметрии, составленные как из закрытых, так и открытых операций, действующих во всех трех измерениях пространства, называют *пространственными*. Именно эти группы описывают все возможные случаи симметрии кристаллических структур.

Хотя специально мы не останавливаемся на правилах сопряжения разных элементов симметрии, обратим все же внимание на три наиболее важных случая, касающихся точечных групп симметрии.

1. Поворотная ось симметрии любого порядка (на рис. 10, a взята в качестве примера ось симметрии четвертого порядка) и перпендикулярная ей ось симметрии второго порядка порождают и другие оси симметрии второго порядка, также перпендикулярные главной оси; их число равно порядку главной оси.

2. Поворотная ось симметрии любого порядка (на рис. 10, б снова ось четвертого порядка) и параллельная ей плоскость зеркального отражения порождают и другие плоскости зеркального отражения, также параллельные главной оси; их число снова равно порядку главной оси.

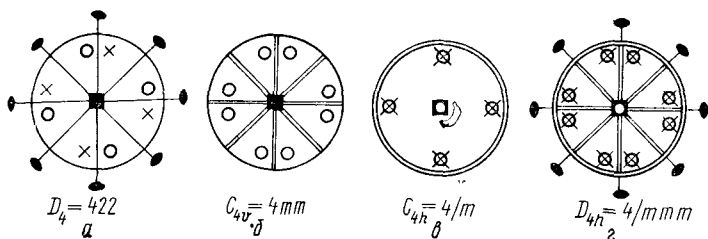


Рис. 10. Некоторые точечные группы на основе поворотной оси четвертого порядка.

Ось 4 (в центре рисунка) направлена перпендикулярно плоскости рисунка; двойные линии — плоскости зеркального отражения, одинарные — поворотные оси второго порядка. Круги — фрагменты фигуры, расположенные над плоскостью проекции, крестники — фрагменты фигуры под плоскостью проекции (на таком же расстоянии)

3. Поворотная ось симметрии четного порядка и перпендикулярная ей плоскость зеркального отражения порождают центр инверсии в точке их пересечения (рис. 10, в).

На рис. 10, г изображен случай, когда действуют одновременно все эти три правила.

В физической химии, в частности в молекулярной спектроскопии, для обозначения точечных групп применяется символика, введенная Шенфлисом. Точечные группы, содержащие операции только одной поворотной оси, обозначаются буквой C с индексом, показывающим порядок оси (например, C_3 -группа, включающая только повороты на 120° , 240° , 360°). Точечные группы с единственной зеркально-поворотной осью n -го порядка обозначаются через S_n . Группы с дополнительными осями симметрии второго порядка, перпендикулярными главной оси, обозначаются буквой D с индексом, показывающим порядок главной оси. Наличие плоскости зеркального отражения, перпендикулярной главной оси, передается индексом h ; а плоскостей, параллельных главной оси, — индексом v и т. д. Например, D_4 — группа с поворотной осью четвертого порядка и перпендикулярными ей осями второго порядка; C_{4v} — группа с по-

воротной осью четвертого порядка и параллельными ей плоскостями зеркального отражения; C_{4h} — группа с той же главной осью и перпендикулярной ей плоскостью зеркального отражения; D_{4h} — группа с поворотной осью четвертого порядка, перпендикулярными ей осями второго порядка и перпендикулярной ей плоскостью зеркального отражения (и, как следствие, с плоскостями отражения, параллельными главной оси, и центром инверсии в общей точке пересечения остальных элементов симметрии).

В структурной кристаллографии принята совсем иная система обозначения точечных групп, основанная на приведенных выше обозначениях элементов симметрии. Точечные группы, содержащие операции только одной поворотной оси, обозначаются, как и сами элементы симметрии, цифрами 1, 2, 3, 4, ...; группы с единственной инверсионной осью — цифрами с черточками $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, ... Здесь $\bar{1}$ — группа только с центром инверсии; $\bar{2}$ — группа с единственной плоскостью симметрии; для нее предпочтительно обозначение m . Группы с осями симметрии второго порядка, перпендикулярными главной оси, обозначаются цифрами, стоящими подряд (например, 422 соответствует D_4). Добавление к главной оси плоскостей, ей параллельных, обозначается дополнением символа буквами m , стоящими подряд за цифрой (например, 4 mm соответствует C_{4v}), а добавление плоскости, перпендикулярной главной оси, обозначается буквой m , стоящей за косой чертой (например, 4/ m соответствует C_{4h}). Присутствие плоскостей симметрии как перпендикулярной оси, так и параллельных ей обозначается дополнением символа оси буквой m , стоящей за косой чертой, и буквами m , следующими вслед за ней (например, 4/ mmm соответствует D_{4h}). Во всех случаях первая из букв, обозначающих плоскости, относится к плоскости, перпендикулярной главной оси.

Эта вторая система обозначений легко распространяется и на пространственные группы симметрии. Требуется лишь заменить (там, где это нужно) обозначение поворотных осей 2, 3, 4, ... на обозначения винтовых осей 2_1 , 3_1 (или 3_2), 4_1 (или 4_2 , или 4_3) и т. д., а плоскостей зеркального отражения m на обозначения плоскостей скользящего отражения a , b , c , n или d . Более детально эта символика рассматривается в одном из последующих разделов.

§ 7. Взаимодействие трансляций и других операций симметрии

Хорошо известно, что требование групповой замкнутости операций симметрии приводит к определенным ограничениям в возможных комбинациях и взаимных ориентациях закрытых элементов симметрии конечных фигур. Это, в частности, было видно на только что рассмотренных примерах.

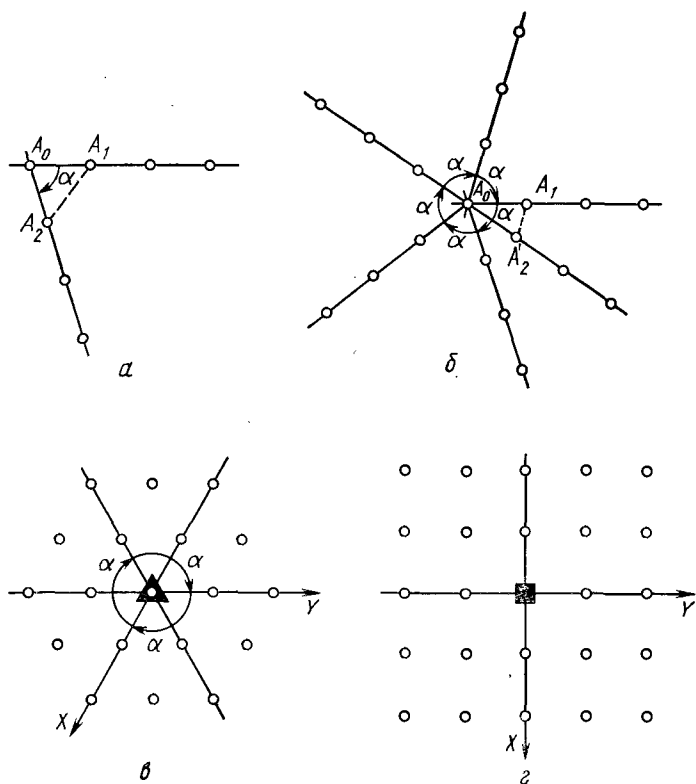


Рис. 11. К теореме о невозможности существования в кристалле осей пятого и выше шестого порядков

Те же ограничения действуют и по отношению к открытым элементам симметрии бесконечных фигур. Но помимо этого взаимодействие трансляций с другими операциями симметрии приводит к дополнительным огра-

ничениям двух типов 1) трансляционная группа ограничивает возможный набор осей симметрии разных порядков; 2) любые операции симметрии, кроме простой инверсии, накладывают ограничения на геометрию (метрику) трансляционной группы.

Рассмотрим эти ограничения более подробно.

Возможные оси симметрии пространственной группы. Поскольку трехмерная система переносов является обя-

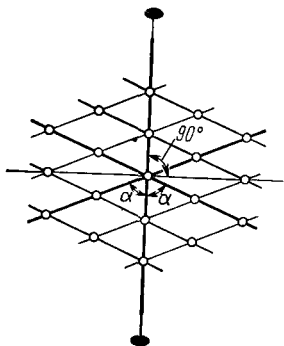


Рис. 12. Геометрия решетки кристалла в присутствии осей второго порядка

зательным свойством всякого кристалла, в кристалле возможны только такие (другие) элементы симметрии, которые не уничтожают его трансляционные свойства. Можно показать, что этим свойством обладают только оси 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков. Это означает, что пространственных групп с осями пятого порядка или с любыми осями выше шестого порядка существовать не может. Сказанное, естественно, относится к поворотным, инверсионным и винтовым осям.

Теорема о невозможности существования в кристалле осей пятого и выше шестого порядков доказывается довольно просто.

Пусть два узловых ряда, пересекающихся в точке A_0 (рис. 11, а), определяются одним и тем же межузловым расстоянием, минимальным для узловой сетки, в которой лежат оба ряда ($A_0A_1 = A_0A_2 = a_{\min}$). Тогда в треугольнике $A_0A_1A_2$ сторона A_1A_2 не может быть меньше, чем A_0A_1 ($A_1A_2 \geq a_{\min}$), а следовательно, $\alpha \geq 60^\circ$. Это означает, что перпендикулярно сетке нельзя расположить ось симметрии выше шестого порядка. Сказанное относится и к инверсионным осям. Доказательство легко распространить и на винтовые оси.

Запрещенными оказываются и оси пятого порядка. Действительно, если повернуть исходный узловой ряд на угол $360/5 = 72^\circ$ и учесть, что всякий узловой ряд бесконечен в обоих направлениях, то окажется, что «трижды повернутый» ряд образует с исходным угол в 36° (рис. 11, б), что приводит к соотношению $A_1A_2 < a_{\min}$. Ось третьего порядка всем требованиям удовлетворяет (рис. 11, в). Не встречаются возражений и оси 2-го, 4-го и 6-го порядков (на рис. 11, г приведена решетка с осями четвертого порядка).

Метрика решетки кристалла. На рис. 12 показана ось 2 и проведен некий узловой ряд решетки, образующий с осью угол α . Поворотная симметрия требует су-

существования эквивалентного ряда, повернутого относительно первого на 180° . Второй ряд образует с осью такой же угол α . Проведя все узловые ряды, параллельные первому и все узловые ряды, параллельные второму, мы легко убеждаемся, что в узловой сетке, построенной на этих двух рядах, должны также существовать ряды, перпендикулярные и параллельные оси симметрии. Этот результат — общий для любых осей симметрии, начиная с осей второго порядка.

Оси симметрии высших порядков, начиная с третьего, приводят к фиксации не только угловых, но и размерных параметров решетки. Действительно, самосовмещение фигуры при повороте на 120° , 90° или 60° требует эквивалентности узловых рядов, повернутых относительно друг друга на указанный угол (см. рис. 11). Эквивалентность означает равенство кратчайших трансляций в таких рядах.

§ 8. Классификационная схема пространственных групп симметрии

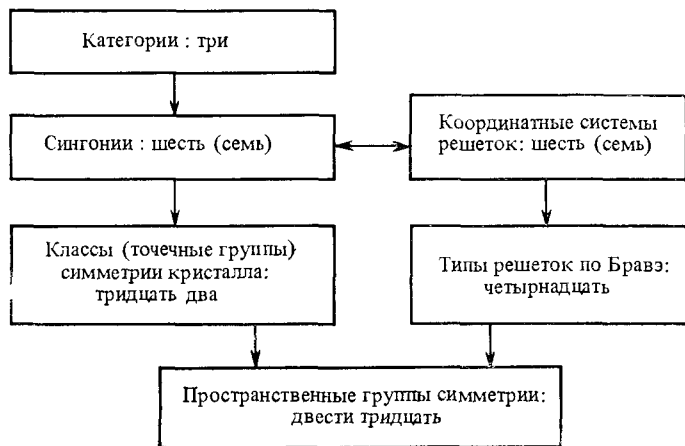
Из сказанного выше следует, что операции симметрии, возможные в кристаллическом пространстве, образуют друг с другом лишь строго определенные комбинации, число которых конечно. С другой стороны, такие комбинации достаточно разнообразны, поскольку в сочетаниях могут участвовать как закрытые, так и открытые операции симметрии.

Заслуга вывода всех возможных пространственных групп симметрии принадлежит акад. Е. С. Федорову. В 1890 г., задолго до первых работ по экспериментальному исследованию кристаллических структур, он показал, что существует всего 230 различных пространственных групп, и определил специфику каждой из них.

При столь большом наборе различных групп симметрии их естественно разбить на определенные семейства групп, родственных по тому или иному признаку. В качестве определяющего признака принято использовать либо порядок оси (безразлично какой — поворотной, инверсионной или винтовой), либо метрику трансляционной группы. Соответственно этому возникают два независимых потока классификационных подразделений, представленные ниже.

На основе порядка оси
симметрии

На основе метрики
трансляционной группы



Сверху вниз идет детализация признаков. Если двигаться снизу вверх, можно сказать, что каждый класс симметрии объединяет некоторое число пространственных групп, каждая сингония — определенное число классов, каждая категория — определенное число сингоний. То же относится, в принципе, и к правому потоку. Двусторонняя стрелка между сингониями слева и координатными системами справа означает, что эти два понятия по содержанию очень близки, хотя и не полностью совпадают (см. ниже § 9 и 10).

§ 9. Классы симметрии, сингонии и категории

В теории симметрии кристаллического пространства существует понятие *сходственных* элементов симметрии. Таковыми являются поворотные и винтовые оси одного и того же порядка, плоскости зеркального и плоскости скользящего отражения. Понятие сходственности можно распространить и на группы симметрии: сходственны все пространственные группы, различающиеся лишь частичной или полной заменой закрытых элементов симметрии на сходственные им открытые элементы.

Если во всех сходственных пространственных группах произвести полную замену всех открытых элементов симметрии на закрытые и перенести их в общую точку пересечения, то получим одну и ту же точечную группу

симметрии. Полученная таким преобразованием группа называется *классом симметрии* или точечной группой симметрии кристалла. Класс симметрии можно рассматривать как подразделение, объединяющее все сходственные пространственные группы.

Важность этого понятия связана с тем, что симметрия кристалла определяет и симметрию проявления самых разнообразных физических свойств. Но макрофизические свойства, такие, как электрическая проводимость, упругость и др., относятся не к отдельным атомам или атомным рядам, а к кристаллу в целом, и определяются не пространственной группой симметрии кристалла, а его классом симметрии — той точечной группой, которая получится, если все открытые элементы симметрии заменить сходственными закрытыми и перенести в общую точку пересечения.

Всего существует 32 класса симметрии. В левой части табл. 1 указаны их символы и количество пространственных групп, объединяемых в каждый класс симметрии.

Дальнейшие классификационные объединения точечных групп в более крупные семейства строятся по сугубо формальному признаку. Сингония кристалла определяется порядком и числом осей симметрии, присутствующих в точечной группе. Если в точечной группе имеется лишь поворотная или инверсионная ось первого порядка, то кристалл относят к *триклинной сингонии**. Если кроме осей первого порядка имеются только оси второго порядка, то точечные группы относятся либо к *моноклинной*, либо к *ромбической сингонии*. При этом моноклиновая сингония объединяет классы с одной поворотной осью второго порядка, с одной инверсионной осью второго порядка или с одной поворотной и одной инверсионной осью при совпадении их по направлению**. Ромбическая (или ортогональная***) сингония объединяет те классы, в которых присутствует несколько

* Фактически сюда относятся только две точечные группы: полностью асимметричная 1 и центросимметричная $\bar{1}$ и соответственно только две пространственные группы: в одной отсутствуют какие-либо элементы симметрии, кроме трансляционных осей, в другой — присутствуют только центры инверсии и трансляционные оси.

** Поскольку инверсионная ось $\bar{2}$ адекватна перпендикулярной ей плоскости зеркального отражения, последний случай означает комбинацию из поворотной оси 2 и перпендикулярной ей плоскости m ; равнодействующий элемент симметрии — центр инверсии $\bar{1}$ в точке их пересечения.

*** В западной литературе принят термин *орторомбическая сингония*.

Таблица 1. Распределение пространственных групп по классам симметрии, сингониям и категориям

Точечные группы (классы) симметрии	Число пространственных групп	Сингония	Голоэдрическая точечная группа	Число пространственных групп	Категория	Число пространственных групп
1 $\bar{1}$	1 1	Триклинная	$\bar{1}$	2	Низшая	74
2 m $2/m$	3 4 6	Моноклинная	$2/m$	13		
$mm2$ 222 mmm	22 9 28	Ромбическая	mmm	59		
4 $\bar{4}$ $4/m$ $4mm$ 422 $\bar{4}2m$ $4/mmm$	6 2 6 12 10 12 20	Тетрагональная	$4/mmm$	68	Средняя	120
3 $\bar{3}$ $3m$ 32 $\bar{3}m$	4 2 6 7 6	Гексагональная (тригональная подсингония)	$6/mmm^*$	25		
6 $\bar{6}$ $6/m$ $6mm$ 622 $\bar{6}m2$ $6/mmm$	6 1 2 4 6 4 4	Гексагональная (гексагональная подсингония)	$6/mmm$	27		
23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	5 7 8 6 10	Кубическая	$m\bar{3}m$	36	Высшая	36

* $\bar{3}m$, если тригональную подсингонию выделить как самостоятельную сингонию.

ко осей симметрии второго порядка, разных по ориентации (взаимно перпендикулярных — в соответствии с правилами взаимодействия элементов симметрии). В том случае, когда в состав точечной группы входит одна ось симметрии четвертого порядка (безразлично, поворотная или инверсионная), группу относят к *тетрагональной* сингонии. Если в состав группы входит одна ось третьего или шестого порядка, то группа относится к *гексагональной* сингонии. В последней выделяют две подсингонии: *тригональную* (главная ось симметрии — ось третьего порядка) и собственно *гексагональную* (главная ось симметрии шестого порядка). Наконец, если в составе точечной группы имеется несколько осей высшего порядка (выше второго порядка), то такие группы относят к *кубической* сингонии.

Распределение точечных групп по сингониям приведено в табл. 1. Все группы, относящиеся к одной и той же сингонии, являются подгруппами одной из них. В триклинной сингонии это группа $\bar{1}$, моноклинной $2/m$, ромбической mmm , тетрагональной $4/mmm$, гексагональной $6/mmm$, кубической $m\bar{3}m$. Такая группа высшей симметрии в данной сингонии называется *голоэдрической*.

В свою очередь сингонии объединяют в категории: низшую, среднюю и высшую. Здесь основным признаком является число осей высшего порядка. К *низшей* категории относят триклинную, моноклинную и ромбическую сингонии (осей высшего порядка нет). К *средней* — тетрагональную и гексагональную сингонии (оси высшего порядка ориентированы лишь в одном направлении пространства), к *высшей* — кубическую сингонию.

§ 10. Координатные системы и метрика решеток

Как отмечалось выше, для задания решетки кристалла в общем случае необходимо указать три векторных параметра $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ или шесть скалярных: размеры трансляций a , b , c вдоль выбранных осей и углы между их направлениями α , β , γ . Любая ось симметрии (кроме оси первого порядка) вызывает, как известно, существование узловых рядов, параллельных и перпендикулярных этой оси. Обычно именно такие узловые ряды выбирают в качестве координатных осей кристаллической решетки (см. ниже), а это означает, что по крайней ме-

ре два из трех угловых параметров α , β , γ элементарной ячейки должны быть равны 90° . Кроме того, оси высших порядков уравнивают по величине те из трех осевых параметров a , b , c , которые лежат в плоскости, перпендикулярной главной оси, или располагаются равнонаклонно к ней. Таким образом нетрансляционные элементы симметрии, фиксируя углы между осями и уравнивая размеры трансляций, уменьшают число независимых параметров решетки. Можно показать, что эти взаимосвязи между параметрами решетки имеют одинаковый характер для всех пространственных групп (и, соответственно, классов симметрии) одной и той же сингонии. Лишь в гексагональной сингонии замена оси симметрии шестого порядка на ось третьего порядка создает дополнительную возможность для кристаллов тригональной подсингонии (см. § 11). Поэтому возникает всего семь разных по метрике решеток: по одной для каждой сингонии и дополнительно вторая для тригональных кристаллов.

Для описания метрики этих решеток требуется условиться об общих правилах выбора координатных осей в кристаллах. Имеется довольно много разных формулировок этих правил, но, к сожалению, ни одна из них не охватывает все случаи в виде единого положения, а включает несколько соподчиненных правил и требует отдельных дополнительных оговорок для определенных случаев симметрии.

Поэтому предпочтительно не обсуждать этот вопрос, а оговорить способ проведения кристаллографических координатных осей для решеток каждой сингонии по отдельности. Соответствующие требования сформулированы в табл. 2 в колонке «Выбор осей». Так, например, в пространственных группах, относящихся к ромбической сингонии, всегда содержащих взаимно перпендикулярные поворотные, винтовые или инверсионные оси второго порядка, координатные оси направляются параллельно этим элементам симметрии. Следовательно, в группах ромбической сингонии кристаллографическая координатная система всегда ортогональна. То же относится, естественно, и к группам с более высокой симметрии — средней и высшей категории. Наоборот, в группах моноклинной сингонии ось симметрии 2 , 2_1 или 2 (т. е. m) фиксирует направление только одной из кристаллографических осей. Две другие располагаются в узловой сетке решетки, перпендикулярной оси сим-

Т а б л и ц а 2. Координатные системы, метрика решеток кристаллов разных сингоний и типы решеток по Браве

Название сингонии	Выбор осей *	Независимые параметры решетки	Фиксируемые параметры и взаимосвязь между параметрами	Типы решеток
Триклинная	X, Y, Z — любые ряды с $\min V_{abc}$	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	—	P
Моноклинная	Z — установка: $Z \parallel 2$ или $\bar{2}$; $X, Y \perp 2$ или $\bar{2}$ с $\min S_{ab}$	a, b, c, γ	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$P, B(A)$
Ромбическая	Y — установка: $Y \parallel 2$ или $\bar{2}$; $X, Z \perp 2$ или $\bar{2}$ с $\min S_{ac}$	a, b, c, β	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$P, C(A)$
Тетрагональная	$X, Y, Z \parallel 2$ или $\bar{2}$ $Z \parallel 4$ или $\bar{4}$; $X, Y \perp 4$ или $\bar{4}$; $X \perp Y$ с $\min S_{ab}$	a, b, c a, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, C(A, B), I, F$ P, I
Гексагональная (включая тригональную подсингоню)	$Z \parallel 3, \bar{3}, \bar{6}$ или 6 ; $X, Y \perp 3, \bar{3}, \bar{6}$, или 6 ; $< X, Y = 120^\circ$ с $\min S_{ab}$	a, c	$a = b$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Тригональная подсингония, дополнительно	X, Y, Z одинаково наклонены к 3 ; $< (X, Y) = < (X, Z) = < (Y, Z)$ с $\min V_{abc}$	a, α	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma$	R
Кубическая	$X, Y, Z \parallel 2, \bar{4}$ или 4 ; $X \perp Y \perp Z$	a	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

* Условные обозначения: $\parallel$ — знак параллельности; $\perp$ — знак перпендикулярности; V_{abc} — объем, S_{ab} — площадь гранн ab , S_{ac} — площадь грани ac элементарной ячейки.
** См. рис. 14, а, где параметры ромбоэдрической решетки обозначены как a_R и a_K .

метрии (параллельной плоскости симметрии). Выбор узловых рядов этой сетки, принимаемых за координатные оси, вообще говоря, неоднозначен. Требуется лишь, чтобы наименьшие трансляции вдоль этих рядов образовали пустой параллелограмм (параллелограмм, в площади которого нет дополнительных узлов).

Для групп триклинной сингонии, где вообще нет осей симметрии (не считая 1 или $\bar{1}$), выставляется лишь одно требование: примитивности (пустотности) параллелепипеда, построенного на кратчайших трансляциях вдоль узловых рядов, выбранных за координатные оси*.

Взаимосвязь между параметрами решетки a , b , c , α , β , γ , возникающая в кристаллах, относящихся к кристаллам разных сингоний, представлена в табл. 2.

§ 11. Типы решеток Бравэ

Введение специальных правил выбора координатных осей в кристаллах каждой сингонии означает, естественно, отказ от первоначального постулата, гарантировавшего отсутствие узлов решетки внутри параллелепипеда, построенного на наименьших трансляциях, взятых за основные направления**. Коль скоро координатные оси выбирают по направлениям осей симметрии, может случиться, что узлы решетки попадут и внутрь элементарной ячейки или на ее грани. Симметрия структуры (рис. 13) требует, чтобы оси X и Y были выбраны по двум взаимно перпендикулярным осям симметрии; это определяет прямоугольную форму грани ab элементарной ячейки. Между тем трансляционно равноценные фигуры располагаются в структуре не только в вершинах элементарных ячеек, но и в центрах их граней ab .

Если узлы решетки располагаются только в вершинах элементарных ячеек, то ячейку (и решетку в це-

* Впрочем, для двух осей в кристаллах моноклинной сингонии и всех трех осей кристаллов триклинной сингонии часто выставляют одно из двух дополнительных ограничений: 1 — оси выбирают так, чтобы при соблюдении остальных требований углы между ними были возможно ближе к прямым; 2 — оси выбирают так, чтобы они отвечали минимальным по размеру трансляциям (трем некомпланарным — в триклинной сингонии, двум перпендикулярным заданной третьей, — в моноклинной сингонии).

** Теперь это требование сохраняет силу только для групп, относящихся к триклинной сингонии.

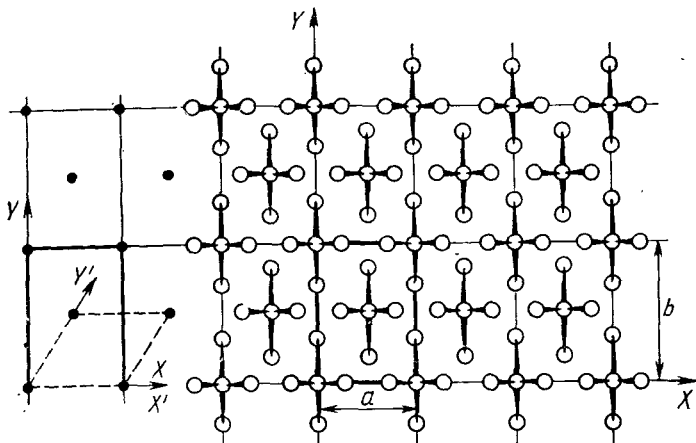


Рис. 13. Выбор координатных осей и элементарной ячейки в структуре с взаимно перпендикулярными плоскостями зеркального отражения

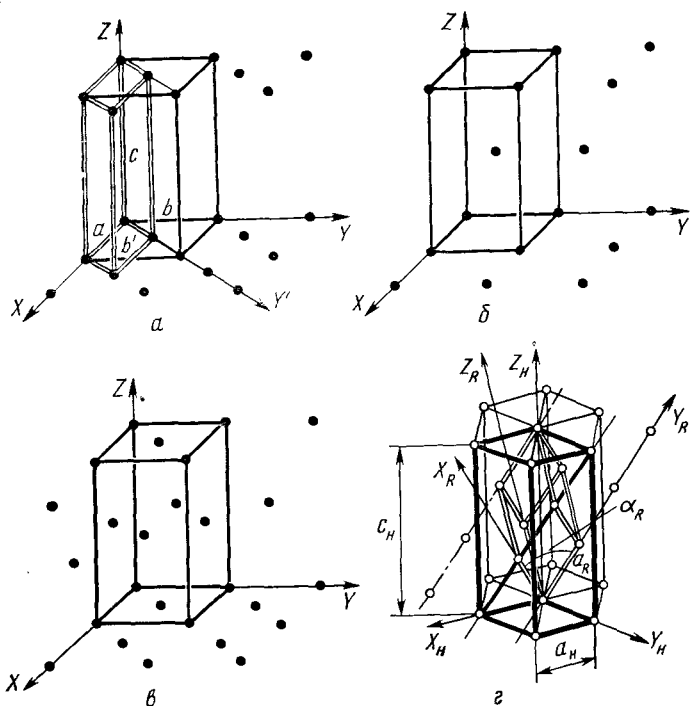


Рис. 14. Различные случаи центрировки решеток

лом) называют *примитивной*. При наличии трансляций, совмещающих вершины ячеек с точками внутри или на гранях ячеек, решетка считается *непримитивной* (центрированной). В рассмотренном примере решетка центрирована в координатной плоскости XY (рис. 14, а).

Правила, определяющие выбор координатных систем в группах разных сингоний, по-разному ограничивают и способы центрировки их решеток. В триклинной сингонии в качестве осей можно выбрать любые некопланарные узловые ряды, лишь бы объем получаемой ячейки был минимален. Поэтому триклинная решетка всегда примитивна. В моноклинной сингонии жестко зафиксировано направление лишь одной из осей, и в зависимости от размещения узлов решетки относительно этой оси она может оказаться либо примитивной, либо бокоцентрированной. В ромбической сингонии строго определены направления всех трех осей: решетка может быть как примитивной, так и базоцентрированной, объемно-центрированной или гранецентрированной (рис. 14, а, б, в). В группах тетрагональной сингонии оси X и Y всегда выбираются так, чтобы квадратное основание ячейки не содержало центрирующих узлов. Поэтому тетрагональная решетка может быть только примитивной или объемно-центрированной, но не базоцентрированной или гранецентрированной. В группах гексагональной сингонии, содержащих оси шестого порядка, возможна лишь примитивная (гексагональная) решетка, а в группах, содержащих оси только третьего порядка (тригональная подсингония), сверх того и ромбоэдрическая решетка (рис. 14, г). В кристаллах кубической сингонии разрешены примитивная, объемно- и гранецентрированные решетки. Как видно из этого перечисления, с учетом сингонии и способа центрировки возможно всего 14 различных типов решеток. Их называют *решетками Бравэ*.

В ромбоэдрической решетке за оси выбираются три узловых ряда, равнонаклонные к оси симметрии третьего порядка, создающие примитивную элементарную ячейку в форме ромбоэдра $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma$ (рис. 14, г). Оси ромбоэдрической координатной системы обозначены на рисунке через X_R, Y_R, Z_R , два независимых параметра решетки — через a_R и α_R . Но ту же решетку можно описать и в гексагональной системе координат (оси X_H, Y_H, Z_H , параметры решетки a_H, c_H). Гексагональная элементарная ячейка в этом случае не-

примитивна, она содержит два узла на телесной диагонали на высотах $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$ по Z . Поэтому ромбоэдрическую решетку часто называют и гексагональной дважды центрированной.

Для различных случаев центрировки ячеек применяются соответствующие обозначения: P — примитивная решетка; A , B , C — решетки, центрированные по координатным плоскостям (YZ , XZ и XY соответственно);

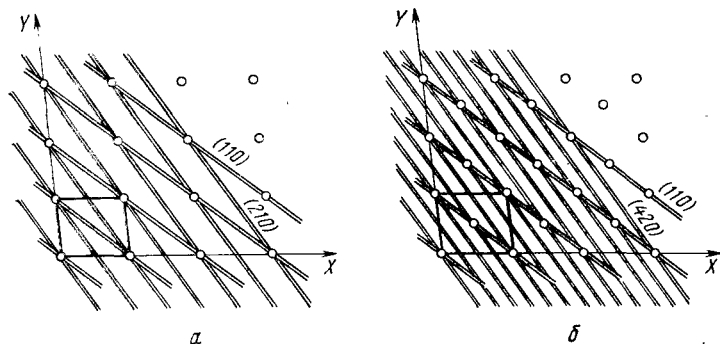


Рис. 15. Серии узловых сеток в примитивной (а) и центрированной (б) решетках

обычно их называют базо- или боцентрированными решетками; F — гранецентрированная решетка; I — объемно-центрированная решетка; R — ромбоэдрическая или дважды центрированная гексагональная решетка.

Эти обозначения применительно к решеткам разных сингоний приведены в табл. 2.

Индексы узловых сеток в непримитивных решетках. По определению, индексы узловых сеток h , k и l равны числу частей, на которые данная серия сеток разбивает ребра элементарной ячейки: a , b и c . Выше (см. § 2) было показано, что в примитивной решетке целые числа h , k , l не могут иметь общего множителя. В непримитивных решетках дело обстоит иначе.

На рис. 15 изображены примитивная решетка и решетка, центрированная по плоскости XY (C -центрировка). Сетки (110) проходят одновременно и через узлы в вершинах ячеек, и через центрирующие узлы, поэтому они располагаются одинаково часто и в примитивной, и в C -решетке. Сетки (210), проведенные через узлы в вершинах, не пересекают центрирующих узлов.

В С-решетке возникают дополнительные «вставные» сетки, так что ребра ячейки a и b делятся уже не на 2 и 1 части, а на 4 и 2 части соответственно. По определению, индексы (210) здесь заменяются на (420).

Нетрудно проверить, что в данном примере индексы (hkl) любой серии сеток должны удовлетворять условию $h+k=2n$ и не содержать других общих множителей.

Правила, фиксирующие значения индексов серий сеток в решетках разного типа, приведены во второй колонке табл. 3*.

Таблица 3. Индексы серий узловых сеток и дифракционные индексы в решетках разного типа

Тип решетки	Индексы серий узловых сеток (hkl)	Дифракционные индексы hkl («правила погасаний»)
Примитивная P	h, k, l не имеют общего множителя $h+k+l=2n^*$	h, k, l — любые целые числа $h+k+l=2n$
Объемно-центрированная I	$h+k=2n^*$	$h+k=2n$
Базоцентрированная B	$h+l=2n^*$	$h+l=2n$
A	$k+l=2n^*$	$k+l=2n$
Гранецентрированная F	$\left\{ \begin{array}{l} h+k=2n^* \\ h+l=2n^* \\ k+l=2n^* \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} h+k=2n, \\ h+l=2n \text{ или } k+l=2n \text{ или } h+k+l=2n \end{array} \right.$ или **

* Других общих множителей нет.

** Все три индекса четные или все три нечетные.

§ 12. Графическое изображение пространственных групп симметрии

Совокупность элементов симметрии, образующих пространственную группу, их ориентацию и взаимное смещение в пространстве, удобнее всего показать графически в виде проекции на одну из граней элементарной ячейки трансляционной группы.

Понятно, что способ изображения каждого элемента симметрии зависит от того, располагается ли он пер-

* Доказательство существования этих правил см., например, в кн.: Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. I. Изд-во МГУ, 1964, с. 268—269.

пендикулярно, параллельно или наклонно к плоскости проекции. На рис. 16 даны условные изображения осей симметрии разных порядков, как поворотных, так и инверсионных и винтовых: в верхнем ряду — оси, ориентированные перпендикулярно плоскости чертежа, в сред-

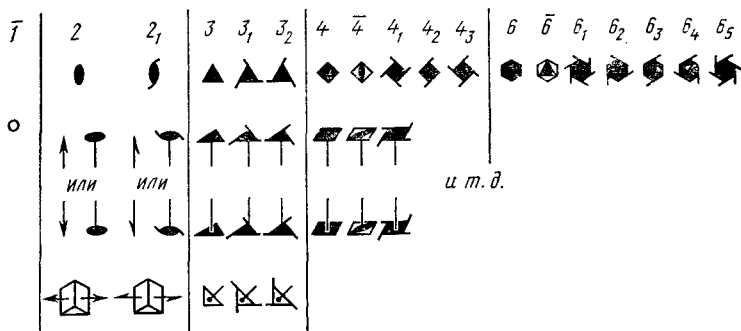


Рис. 16. Изображение осей симметрии на чертежах

нем — расположенные параллельно плоскости чертежа. В нижнем ряду приведены примеры изображения осей, наклоненных по отношению к плоскости проекции. Слева на рисунке (в виде маленького кружка) показано условное изображение центра инверсии.

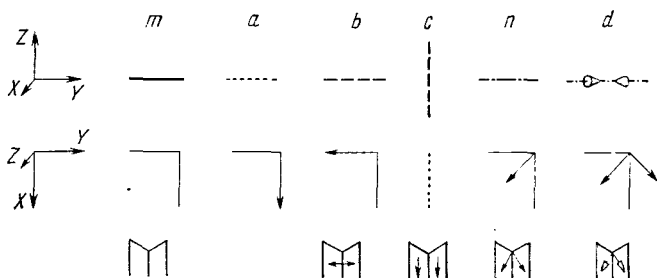


Рис. 17. Изображение плоскостей симметрии на чертежах

На рис. 17 аналогичным образом показано изображение плоскости зеркального и скользящего отражения. Плоскости, параллельные плоскости проекции (средний ряд на рисунке), изображаются в виде двух сходящихся, взаимно перпендикулярных прямых, помещаемых

обычно в правом верхнем углу рисунка. Стрелка указывает направление скольжения. Отсутствие стрелки отличает плоскость зеркального отражения. В верхнем ряду те же плоскости ориентированы перпендикулярно плоскости чертежа: сплошная жирная линия означает зеркальное отражение; пунктирная — скользящее отражение со скольжением, перпендикулярным плоскости чертежа (на нас), штриховая — скольжение, параллельное плоскости чертежа: штрихпунктирная линия — диагональное n -скольжение. Дополнительные значки-стрелки на штрихпунктирной линии означают диагональное d -скольжение. В нижнем ряду приведены условные обозначения плоскостей симметрии, расположенных косо по отношению к плоскости чертежа.

Центры инверсии, а также плоскости и оси симметрии, параллельные плоскости чертежа, могут находиться в пространстве на разных уровнях над этой плоскостью. Величина смещения над плоскостью чертежа (над координатной плоскостью элементарной ячейки) обозначается дробным числом, которое ставится рядом с изображением элемента симметрии и означает величину смещения в долях периода повторяемости.

Обычно пространственную группу принято показывать в проекции на координатную плоскость XU . Ось X направляется в проекции сверху вниз, ось Y — слева направо; предполагается, что ось Z направлена на нас (правая система координат).

На рис. 18 в верхнем ряду в качестве простых примеров приведены изображения двух пространственных групп моноклинной сингонии.

Чертежи нетрудно «прочитать». В левой части рисунка изображена группа с поворотными осями второго порядка, параллельными оси Y , плоскостями зеркального отражения, перпендикулярными этой оси. В точках их пересечения находятся центры инверсии. В правой части рисунка показана группа с винтовыми осями второго порядка, параллельными оси Y , и плоскостями скользящего отражения, им перпендикулярными, со скольжением вдоль оси Z .

Центры инверсии размещаются (так же, как в первой из показанных групп) в начале координат и в точках $1/2\ 00$, $0\ 1/2\ 0$, $1/2\ 1/2\ 0$, $00\ 1/2$, $0\ 1/2\ 1/2$, $1/2\ 0\ 1/2$ и $1/2\ 1/2\ 1/2$. Винтовые оси смещены относительно центров инверсии на $1/4$ периода по оси c , а плоскости скольжения — на $1/4$ периода по оси Y .

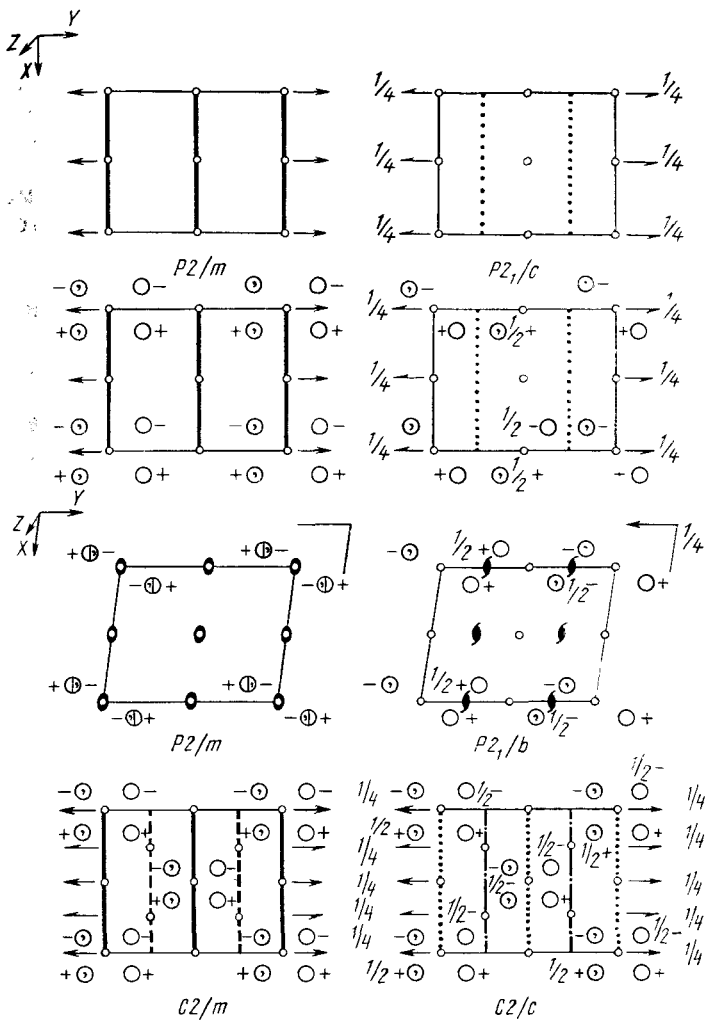


Рис. 18. Изображение некоторых пространственных групп моноклинной сингонии

При изображении пространственных групп принято показывать на чертежах не только сами элементы симметрии, но и размножаемые ими материальные частицы. Последние изображаются кружками. Знаки $+$ и $-$ около них указывают, где (над или под плоскостью чертежа) располагаются точки (подразумеваются координаты $+z$ и $-z$, если на нас направлена ось Z ячейки). Если кружок разделен пополам чертой и около него стоят оба знака, это означает присутствие двух точек — и над, и под плоскостью чертежа. Замена знаков $+$ и $-$ на $\frac{1}{2}+$ и $\frac{1}{2}-$ означает перенос точки, имевшей координату z , перпендикулярно плоскости чертежа в точку с координатой $\frac{1}{2}+z$ или $\frac{1}{2}-z$ по той же оси. Точки (материальные частицы), которые переводятся друг в друга инверсией или отражением, в принципе не конгруэнтны, а лишь зеркально равны. Для того чтобы отразить это обстоятельство, одна из двух таких точек снабжается пометкой в виде запятой.

Во втором ряду на том же рисунке повторены обе показанные в верхнем ряду пространственные группы, дополненные изображением материальных точек. Нетрудно проверить, что присутствующие элементы симметрии действительно переводят эти точки друг в друга: по обе стороны от поворотной оси 2 располагаются кружки с разными знаками $+$ и $-$, но одинаковой пометкой; по обе стороны от плоскости m располагаются кружки с одинаковыми знаками (оба $+$ или оба $-$), но с разными пометками (один без запятой, второй с запятой); по обе стороны от центра инверсии располагаются кружки с разными знаками и разными пометками. На правом рисунке плоскость скользящего отражения со скольжением вдоль Z -оси связывает кружки со знаками $+$ и $\frac{1}{2}+$ или $-$ и $\frac{1}{2}-$ (имеются в виду координаты z и $\frac{1}{2}+z$). Винтовая ось, поднятая на уровень $\frac{1}{4}$ по Z , связывает точки с координатами $x y z$ и $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

В табл. 2 указывалось, что для пространственных групп моноклинной сингонии общеприняты не одна, а две различные установки: одна с осью симметрии по оси Y кристалла, другая с осью симметрии по оси Z кристалла. На чертежах, приведенных в верхней части рис. 18, использована Y -установка: поворотная ось 2 на левом чертеже и винтовая 2_1 на правом направлены вдоль оси Y .

В третьем ряду те же две пространственные группы даны в Z -установке; оси симметрии 2 и 2_1 проходят па-

параллельно оси Z -кристалла. На рисунках представлены проекции ячеек на координатную плоскость XY , но в этой установке оси симметрии располагаются уже не параллельно, а перпендикулярно плоскости чертежа. Соответственно изменяется и ориентация плоскостной симметрии.

Наличие плоскости зеркального отражения, параллельной плоскости чертежа, приводит к появлению материальных точек, накладывающихся друг на друга в проекции; кружки разделены пополам и снабжены обоими знаками $+$ и $-$.

В последнем ряду показаны две другие пространственные группы, тоже относящиеся к моноклинной сингонии. Здесь снова принята Y -установка. Не анализируя всех особенностей размещения элементов симметрии, обратим внимание лишь на следующее. В обоих случаях весь комплекс кружков, расположенных вокруг вершин элементарной ячейки (вместе со знаками $+$ и $-$ и пометками-запятymi), переносится как целое в центр проекции. Это означает, что в решетке имеется трансляция, равная половине длины диагонали основания ячейки. Обе группы в отличие от двух предшествующих имеют не примитивную, а базоцентрированную трансляционную подгруппу.

§ 13. Обозначения пространственных групп симметрии

Общепринятые обозначения пространственных групп симметрии, известные под названием международных символов, в общем довольно условны. Они включают совокупность наиболее характерных элементов симметрии группы, достаточную для «узнавания» данной группы среди остальных.

Изложение всех правил формирования символов пространственных групп заняло бы слишком много места. Ограничимся лишь теми пояснениями, которые позволяют далее пользоваться этими символами без значительных затруднений*.

На рис. 18 были изображены четыре пространственные группы моноклинной сингонии. На рис. 19 показана

* Международные символы некоторых групп имеют два написания — полное и сокращенное. Пояснения относятся к сокращенным символам, которые используются в литературе значительно чаще, чем полные.

ны три группы ромбической сингонии, на рис. 20 — две группы тетрагональной сингонии и две группы гексагональной сингонии. Под чертежами приведены символы

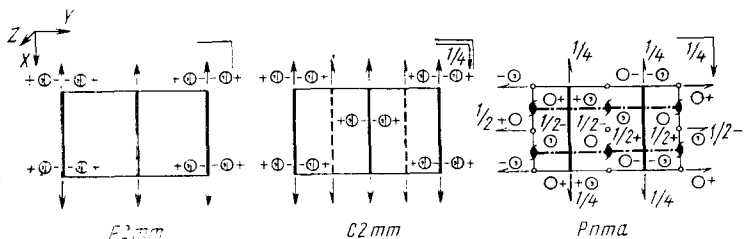


Рис. 19. Изображение некоторых пространственных групп ромбической сингонии

соответствующих пространственных групп. Из их сравнения видно, что на первом месте в символе всегда ставится обозначение типа решетки по Браве (он не со-

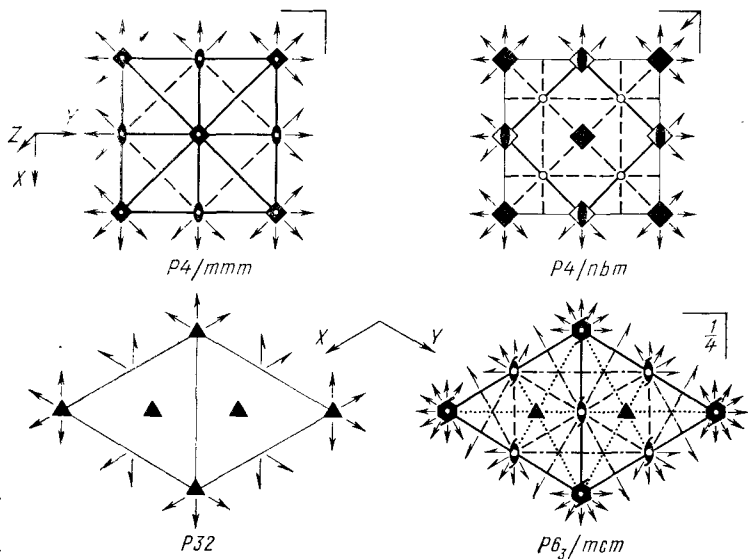


Рис. 20. Изображение некоторых пространственных групп тетрагональной и гексагональной сингоний

проводается индексом, указывающим сингонию, поскольку последняя ясна из комбинации последующих обозначений). Далее следует обозначение главной оси симметрии, если таковая имеется. Косая дробь между

символами оси симметрии и плоскости симметрии означает их взаимную перпендикулярность. Эта дробь относится к той плоскости, символ которой стоит непосредственно за знаком дроби (см., например, группу $P4/nbt$ на рис. 20). В остальном построение символов групп, относящихся к разным сингониям, требует индивидуального описания.

К триклинной сингонии относятся лишь две пространственные группы: полностью асимметричная $P1$ и центросимметричная $\bar{P}1$.

К моноклинной сингонии относятся пространственные группы трех кристаллографических классов: с осями второго порядка, с плоскостями симметрии и с осями и перпендикулярными им плоскостями. В первых двух группах за обозначением решетки Бравэ следует обозначение оси или плоскости, в третьей в соответствии с уже сказанным — обозначения оси и плоскости, разделенные косой чертой. Примеры пространственных групп $P2$, $P2_1$, $C2$, Pm , Pc , Cc , $P2/m$, $P2_1/c$, $C2/m$, $C2/c$ (см. рис. 18). Заметим, что при переходе от Y -установки к Z -установке символы некоторых групп моноклинной сингонии меняют свой вид. Те же группы при Z -установке имели бы символы $P2$, $P2_1$, $B2$, Pm , Pb , Bb , $P2/m$, $P2_1/b$, $B2/m$, $B2/b$.

В символах групп ромбической сингонии, где отсутствуют главные оси симметрии и все оси параллельны, а плоскости перпендикулярны координатным осям, используется такая последовательность обозначений. После символа решетки на первом месте идет плоскость, перпендикулярная оси X , или в ее отсутствие ось симметрии, параллельная оси X . На втором месте ставится обозначение элемента, относящегося аналогичным образом к оси Y , на третьем — к оси Z . Например, символ $P2mm$ (см. рис. 19) означает, что решетка примитивна, параллельно оси X проходят поворотные оси 2, а перпендикулярно осям Y и Z проходят плоскости зеркального отражения. Символ $Pnma$ означает, что в примитивной ромбической решетке имеются плоскости всех трех ориентаций: диагонального скольжения — перпендикулярно оси X , зеркального отражения — перпендикулярно оси Y и осевого скольжения — перпендикулярно оси Z (скольжение направлено вдоль оси X). Естественно, что группа содержит и оси симметрии второго порядка (см. рис. 19), но в символ группы они не вводятся.

Иначе строятся символы пространственных групп тетрагональной и гексагональной сингоний. Здесь имеется главная ось симметрии и она всегда направлена по оси Z кристалла. Поэтому после обозначения типа решетки по Бравэ следует обозначение главной оси, параллельной Z , и через дробь — плоскости симметрии, перпендикулярной Z , если таковая имеется. Далее следует обозначение плоскости симметрии, перпендикулярной оси X (Y), или оси симметрии, параллельной оси X (Y), если плоскость отсутствует*. На последнем месте в символе ставится обозначение плоскости симметрии (или оси симметрии), делящей пополам угол между плоскостями симметрии, перпендикулярными осям X и Y (или между осями симметрии, параллельными осям X и Y), если такая плоскость (или ось) имеется.

Например, символ $P4/nbt$ (рис. 20) означает, что мы имеем дело с группой, относящейся к тетрагональной сингонии; решетка примитивная; перпендикулярно оси 4 располагается плоскость скользящего отражения с диагональным скольжением; перпендикулярно осям X и Y проходят плоскости скользящего отражения со скольжением вдоль осей Y и X соответственно, а между ними (под углом в 45°) проходят плоскости зеркального отражения.

Символ $P32$ означает, что группа относится к тригональной подсингонии гексагональной сингонии и имеет примитивную гексагональную решетку. Главные оси — поворотные третьего порядка. Плоскостей симметрии, перпендикулярных главным осям, нет. Отсутствуют и плоскости симметрии, перпендикулярные осям X и Y . В наличии имеются только поворотные оси второго порядка, параллельные этим осям.

Символы групп, относящихся к кубической сингонии, строятся следующим образом. На первом месте после обозначения типа решетки ставится обозначение плоскостей, проходящих параллельно координатным плоскостям ячейки, или, если таких плоскостей симметрии нет, осей симметрии, параллельных координатным осям (осей симметрии второго или четвертого порядков). На втором месте всегда стоит обозначение осей, проходящих по телесным диагоналям кубической ячейки (осей

* В кристаллах тетрагональной и гексагональной сингоний оси X и Y всегда равноценны.

третьего порядка). На третьем месте ставятся обозначения плоскостей или, если их нет, осей симметрии (второго порядка), проходящих по диагоналям граней ячейки. Если таких плоскостей или осей нет вообще, третье место символа остается незаполненным. Примеры символов пространственных групп кубической сингонии $Pm\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$, $Fm\bar{3}c$, ...; $P\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $F\bar{4}3c$, ...; $P432$, $I432$, $F4_132$, ...; $Pm\bar{3}$, $Ia\bar{3}$, $Fd\bar{3}$, ...; $P23$, $P2_13$, $F23$, ...

§ 14. Правильные системы точек

Пространственная группа симметрии определяет лишь правило, по которому в кристалле размещаются материальные частицы — атомы или ионы. Задача рентгеноструктурного исследования состоит в том, чтобы найти само размещение частиц, их координаты. В этом разделе кратко рассматриваются некоторые понятия и термины, связанные с размещением частиц (точек), размножаемых операциями симметрии.

Совокупность всех точек, получаемых из исходной всеми операциями симметрии пространственной группы, называется *правильной системой точек*; местонахождение исходной точки — ее *позицией*, а число точек системы, приходящихся на одну элементарную ячейку, — *кратностью позиции*.

Если точка не находится ни на одном из закрытых элементов симметрии, ее позицию называют *общей*. Такая позиция характеризуется тремя переменными параметрами: x , y , z . Если точка находится на одном из закрытых элементов симметрии или на их пересечении, ее позицию называют *частной*.

Частная позиция на плоскости зеркального отражения характеризуется двумя параметрами: позиция на поворотной оси любого порядка, начиная с 2, или инверсионной оси любого порядка, начиная с 3, характеризуется одним параметром; позиция в центре инверсии, в точке инверсии инверсионной оси или на пересечении элементов симметрии беспараметрическая.

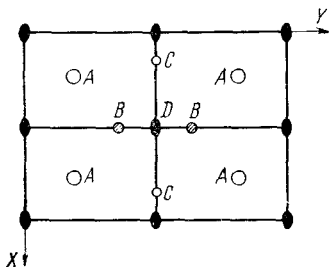


Рис. 21. Общая и частные позиции в пространственной группе $Pmm2$

Кратность частной позиции всегда меньше (в целое число раз), чем кратность общей позиции. На рис. 21 в качестве примера приведена пространственная группа $Pmm2$. Общая позиция A здесь четырехкратная, позиции на плоскостях симметрии (B и C) — двукратные, на осях симметрии (позиция D) — однократные. Понижение кратности позиции при уменьшении числа варьируемых параметров можно рассматривать как результат слияния точек при перемещении их на элемент симметрии.

Каждая позиция характеризуется определенной собственной симметрией. Общая позиция всегда асимметрична. Частные позиции B и C на рис. 21 имеют симметрию m , позиция D — симметрию $mm2$.

Роль возбудителя дифракционных эффектов в кристалле могут выполнять рентгеновские лучи, поток электронов или поток нейтронов при соответствующей скорости (по соотношению де Бройля частице с массой m и скоростью v соответствует волна длиной $\lambda = h/mv$). Соответственно существуют три дифракционных метода структурного анализа: рентгеноструктурный, электронографический и нейтронографический.

По общему принципу они родственны друг другу (основаны на эффекте дифракции), но каждый, конечно, имеет свои специфические черты, так как характер взаимодействия волн разной природы с атомами кристалла различен. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов, поток нейтронов — ядрами, а поток электронов — электромагнитным полем ядра и электронов.

По целому ряду принципиальных и технических особенностей рентгеноструктурный анализ наиболее эффективен для практического исследования кристаллической структуры. Подавляющее большинство таких исследований выполняется именно этим методом. Электронография и нейтронография используются главным образом для решения частных, специфических задач. Поэтому далее мы рассматриваем только рентгеноструктурный анализ — основы теории, методики и практики определения кристаллической структуры по дифракционному спектру рентгеновских лучей.

§ 1. Физическая основа рентгеноструктурного анализа

Датой рождения рентгеноструктурного анализа можно считать 1912 г., когда Лауэ и его сотрудники открыли эффект дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл.

Это явление в общем аналогично дифракции световых лучей, пропускаемых через штриховую дифракционную решетку. Как известно, пучок монохроматических лу-

чей, направленных на пластинку с системой равноотстоящих отверстий (или штрихов), распространяется за пластинкой по ряду избранных (дискретных) направлений. Происходит это вследствие наложения сферических волн, исходящих из каждого отверстия. В некотором произвольном направлении эти волны не совпадают по фазе и в совокупности взаимно гасят друг друга. Но если разность фаз лучей, исходящих из соседних отверстий, составит целое число периодов, то они не погасят, а взаимно усилят друг друга. Этому условию и удовлетворяют дифракционные лучи.

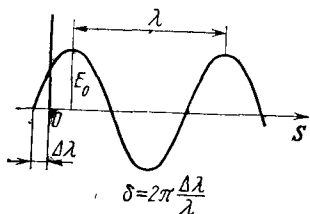


Рис. 22. Параметры электромагнитной волны:

S — направление распространения; λ — длина волны; E_0 — амплитуда; δ — начальная фаза

Кристалл является периодической атомной структурой. Если использовать такие лучи, которые рассеиваются атомами и имеют длину волны, близкую к межатомным расстояниям, то должен наблюдаться аналогичный эффект. Периоды повторяемости решетки кристалла лежат обычно в пределах 5—10 Å *. Поэтому для дифракции

на кристалле требуется излучение с длиной волны, лежащей примерно в той же области — порядка 10^{-10} — 10^{-8} см.

Общую схему рентгеноструктурного анализа можно сравнить с работой обычного микроскопа. Роль объектива, разлагающего в спектр лучи, рассеянные предметом, играет рентгеновская камера (или дифрактометр) с исследуемым кристаллом: первичный пучок лучей, создаваемый рентгеновским аппаратом, разлагается кристаллом в дифракционный спектр. Роль окуляра, собирающего лучи спектра в увеличенное изображение предмета, играет вычислительная машина: путем математической обработки дифракционных характеристик — направлений и интенсивности дифракционных лучей, она воссоздает увеличенное изображение распределения электронной плотности по элементарной ячейке кристалла; позиции максимумов плотности отвечают размеще-

* В современной литературе при описании строения кристаллов и молекул, а также в справочных материалах (длины волн K_α -линий, системы атомных и ионных радиусов и т. д.) все дистанционные параметры принято приводить в ангстремах, а не в единицах СИ (нанометрах). $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$.

нию атомов. Математическая обработка дифракционных данных требует использования всех средств современной вычислительной техники.

§ 2. Параметры рентгеновских волн; рассеяние рентгеновских лучей

Любая электромагнитная волна задается четырьмя общими параметрами: направлением S , длиной волны λ , амплитудой E_0 , начальной фазой δ (рис. 22). Интенсивность луча пропорциональна квадрату его амплитуды: $I \sim E_0^2$. Все эти параметры используются в ходе анализа структуры.

Рассеяние рентгеновских волн в рамках классической электродинамики описывается как двойной процесс:

а) заряженная частица вещества под действием переменного поля E приходит в колебательное движение в соответствии с законом механики

$$ma = eE, \quad (14)$$

где m — масса частицы; e — ее заряд; a — ускорение;

б) колебательное движение заряда является источником вторичных электромагнитных волн, распространяющихся во всех направлениях. Напряженность поля этих волн в соответствии с общим законом электродинамики определяется соотношением

$$E_{\text{вт}} = \frac{e}{c^2} \frac{a}{R}, \quad (15)$$

где c — скорость света; R — расстояние от колеблющейся частицы.

Подставляя (14) в (15), имеем

$$E_{\text{вт}} \sim \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} E.$$

Это означает, в частности, что интенсивность рассеянных волн обратно пропорциональна m^2 . Именно поэтому рассеяние рентгеновских волн определяется электронами, а не ядрами атомов.

Впрочем, приведенная формула требует некоторого уточнения. Она справедлива лишь для случая, изображенного на рис. 23, а: рассматривается рассеяние под углом φ в направлении, перпендикулярном вектору напряженности первичной волны E , а следовательно, и вектору ускорения заряженной частицы a .

На рис. 23, б представлен другой предельный случай — рассеяние под тем же углом φ в том же направлении, но при условии,

что вектор E , а следовательно, и a лежат в плоскости рассеяния. В этом случае напряженность поперечного поля вторичной волны $E_{\text{вт}}$ определяется не полной величиной вектора a , а лишь его составляющей, перпендикулярной направлению рассеяния, т. е. величиной $a \cos \varphi$. Следовательно, теперь

$$E_{\text{вт}} \sim \frac{e^2}{mc^2} \frac{E}{R} \cos \varphi.$$

В общем случае, когда напряженность поля E первичной волны не поляризована в какой-либо определенной плоскости, требуется произвести усреднение по всем возможным ориентациям вектора E , а следовательно, и a . Это усреднение дает:

$$E_{\text{вт}}^2 \sim \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} E^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right). \quad (16)$$

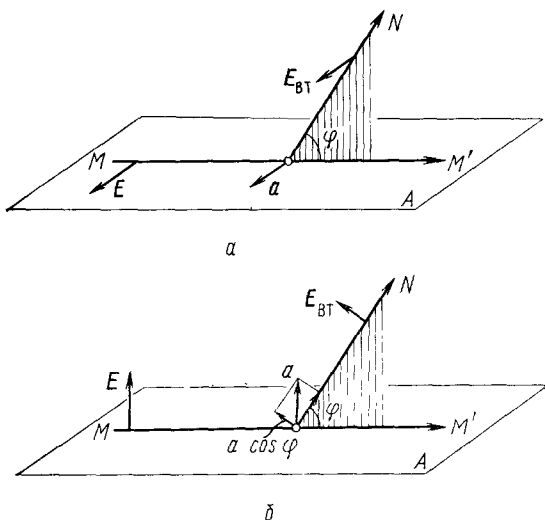


Рис. 23. Зависимость амплитуды рассеяния $E_{\text{вт}}$ от угла рассеяния:

a — вектор напряженности поля первичного пучка E лежит в плоскости A ; б — тот же вектор лежит в плоскости, перпендикулярной A

§ 3. Задачи, решаемые в ходе рентгеноструктурного анализа кристаллов

При исследовании структуры кристалла возникают три задачи: 1) найти размеры и форму элементарной ячейки решетки кристалла (а следовательно, и число атомов, приходящееся на каждую ячейку); 2) определить закон симметрии, по которому атомы должны раз-

мещаться в ячейке, т. е. пространственную группу симметрии кристалла; 3) найти конкретное положение (координаты) каждого симметрически независимого атома ячейки*.

Рассмотрим на одномерной модели принципиальную связь между характеристиками дифрагированных кристаллом рентгеновских лучей и параметрами структуры.

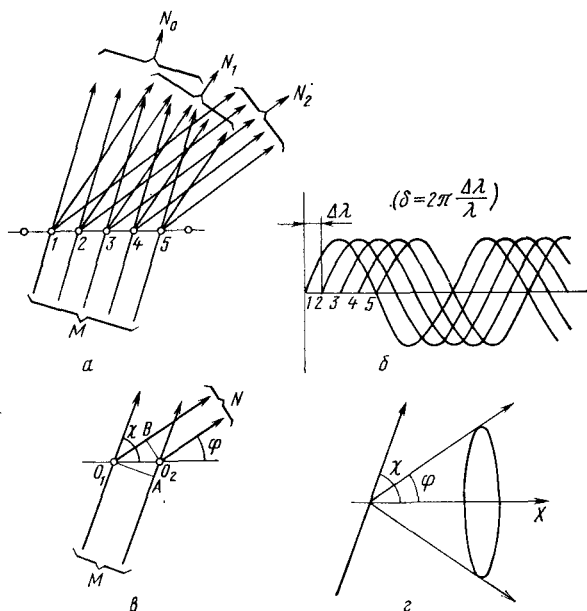


Рис. 24. Рассеяние рентгеновских лучей атомным рядом

На рис. 24, а изображен ряд одинаковых равноотстоящих (точечных) атомов. На него направлен пучок монохроматических рентгеновских лучей. Рассмотрим суммарный эффект рассеяния лучей атомами в разных направлениях. Вдоль направления, продолжающего первичный пучок N_0 , путь от источника в точку наблюдения

* Здесь перечислены лишь задачи, решаемые в процессе расшифровки структуры. Целью исследования помимо определения координат атомов может быть также установление констант их тепловых колебаний и распределения электронной плотности по атомам и между ними (см. гл. V).

через любой атом одинаков; лучи, рассеянные атомами, совпадают по фазе. Лучи, рассеянные атомами в других направлениях (N_1 , N_2 и т. д.), проходят различный путь и поэтому не совпадают по фазе. Если разность фаз лучей, рассеянных соседними атомами, в некотором направлении N_i составляет δ (рис. 24, б), то луч, рассеянный в том же направлении каждым последующим атомом, отличается дополнительным сдвигом по фазе на δ , 2δ , 3δ и т. д., и если ряд практически бесконечен (в миллиметровом кристалле более миллиона атомов в каждом направлении!), то для любого рассеянного луча найдется второй с противоположной фазой, и все они взаимно погасят друг друга. Но если δ — разность фаз лучей, рассеянных соседними атомами, — достигает 2π (или в общем случае $p2\pi$, где p — целое число), то лучи, рассеянные соседними атомами, а следовательно, и всеми остальными атомами ряда, снова совпадут по фазе и взаимно усилят друг друга. Возникает дифракционный луч. Его направление определяется условием, очевидным из рис. 24, в.

Разность пути лучей от источника M в точку наблюдения N через соседние атомы составляет $BO_1 - AO_2$. Но $BO_1 = a \cos \varphi$, $AO_2 = a \cos \chi$. Следовательно, условие дифракции:

$$a (\cos \varphi - \cos \chi) = p\lambda, \quad (17)$$

где $p = 0, 1, 2, \dots$ *.

Это условие определяет направления дифракционных лучей (углы φ_p) при заданной периодичности a , длине волны λ и заданном угле χ между линией ряда и направлением первичного пучка.

Амплитуда любого дифракционного луча в этом примере составляет QE_0 , где E_0 — амплитуда волны, рассеянной одним атомом; Q — общее число атомов в модели.

Теперь представим, что наш ряд состоит из атомов двух сортов (рис. 25, а) (периодичность остается той же). Повторяя ход рассуждения применительно к атомам каждого из сортов в отдельности, получим то же условие (17). Направления дифракционных лучей останутся, следовательно, теми же. Но их интенсивность существенно изменится. Лучи, рассеянные атомом пер-

* Верхний предел числа p определяется требованием, чтобы $\cos \varphi$ и $\cos \chi$ оставались в пределах ± 1 , т. е. чтобы $p\lambda/a \leq 2$. Поэтому, в частности, длина волны вообще должна быть меньше $2a$.

вого сорта O_1 и атомом второго сорта A_1 , сдвинуты по фазе на δ , где δ пропорционально расстоянию между атомами. Если расстоянию a отвечает разность фаз $2\pi p$, расстоянию x должна соответствовать разность фаз $\delta = 2\pi p(x/a)$. То же относится к паре $O_2 - A_2$, $O_3 - A_3$ и т. д. В целом каждый дифракционный луч представляет собой наложение двух лучей, во-первых, имеющих разную амплитуду, поскольку мы имеем дело с атомами двух разных сортов, обладающих разной рассеивающей способностью, и, во-вторых, смещенных относительно

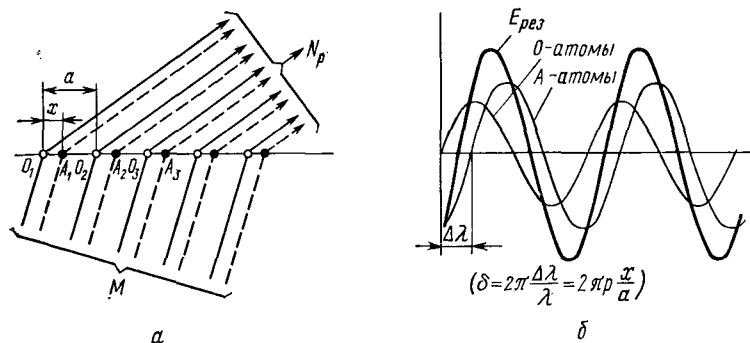


Рис. 25. Дифракция рентгеновских лучей атомным рядом, составленным из атомов двух сортов

друг друга по фазе на δ (рис. 25, б). Поэтому и амплитуда, и начальная фаза результирующей волны зависят от относительной удаленности атомов x/a ; оба эти параметра, кроме того, различны для разных дифракционных лучей (разных p). В целом амплитуда $E_{рез}$ и начальная фаза $\delta_{рез}$ являются функциями атомных номеров элементов Z_1 и Z_2 , относительного расстояния между атомами x/a и номера дифракционного луча p :

$$E_{рез} = f(Z_1, Z_2, x/a, p); \quad \delta_{рез} = f'(Z_1, Z_2, x/a, p).$$

Таким образом, направления дифракционных лучей однозначно определяются периодичностью атомного ряда (параметром a), а их интенсивность зависит от индивидуальности и взаимного расположения атомов разного сорта.

В соответствии с этим структурное исследование можно разбить на два основных этапа: 1) определение периодичности (размеров элементарной ячейки кристалла) из анализа геометрии дифракционной картины;

2) определение относительных координат атомов в ячейке из анализа интенсивности дифракционных лучей.

Определение пространственной группы можно считать второй, дополнительной задачей первого этапа.

§ 4. Условия Лауэ

Перейдем от одномерной модели к трехмерной. Так как интенсивность лучей пока не учитывается, будем рассматривать решетчатую модель из атомов одного сорта.

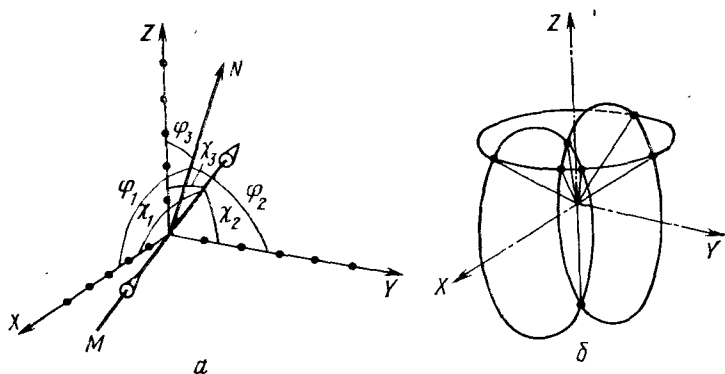


Рис. 26. Дифракция трехмерной системой атомов:

a — угловые характеристики первичного и дифракционного лучей; *b* — интерференционные конусы

Выделим в решетке три ряда атомов, расположенных на координатных осях X , Y и Z (рис. 26, *a*). Пусть χ_1 , χ_2 и χ_3 — углы, образуемые с этими рядами падающим лучом; φ_1 , φ_2 и φ_3 — аналогичные углы, образуемые одним из дифракционных лучей.

Как и в предыдущих случаях, лучи не гасятся лишь в таких направлениях, в которых волны, рассеянные всеми атомами, совпадают по фазе или отличаются на целое число периодов. Должны, следовательно, одновременно удовлетворяться три условия:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) &= p\lambda; \\ b(\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) &= q\lambda; \\ c(\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) &= r\lambda, \end{aligned} \tag{18}$$

где a, b, c — периоды повторяемости вдоль осей X, Y и Z^* , а p, q, r — целые числа.

Эти условия были найдены Лауэ в 1912 г. и носят его имя.

По своему физическому смыслу целое число p (или, соответственно, q и r) равно разности хода лучей (выраженных в длинах волн), рассеиваемых в дифракционном направлении соседними атомами, расположенными на оси X (или, соответственно, Y и Z). Вместе три числа p, q, r характеризуют одно из дифракционных направлений и называются *индексами* дифракционного луча. Каждый дифракционный луч характеризуется своей тройкой индексов pqr .

Теперь следует обратить внимание на одну важную деталь. Три направляющих угла любой прямой в пространстве (в нашем случае χ_1, χ_2 и χ_3 или φ_1, φ_2 и φ_3) не являются независимыми. Например, в любой ортогональной системе координат

$$\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2 + \cos^2 \varphi_3 = 1. \quad (19)$$

Это означает, что в сущности мы имеем дело с системой, состоящей из четырех уравнений, из которой требуется найти три параметра дифракционного луча. В общем случае такая система несовместна, т. е. направлений, удовлетворяющих условиям дифракции, не существует.

Поясним это более наглядно. Каждое условие Лауэ в отдельности определяет собой конус, образующие которого направлены под углом φ к соответствующей координатной оси (см. рис. 24, *г*). Два таких конуса, например ориентированные по осям X и Y , пересекаясь, выделяют пару направлений, удовлетворяющих двум из трех условий Лауэ (с целыми числами p и q) (рис. 26, *б*). Однако третий конус, ориентированный вдоль оси Z , вообще говоря, не обязан пересекаться с остальными по тем же причинам, что и означает несовместимость трех уравнений.

Для создания такой совместимости требуется ввести еще один параметр, варьированием которого можно было бы изменить растр конуса, а следовательно, создать условия, при которых все три конуса пересекались бы по одному общему направлению. Роль четвертого

* Первое условие относится и к ряду, расположенному вдоль оси X , и к любому ряду, параллельному ему. Аналогичное утверждение справедливо в отношении второго и третьего условий.

переменного параметра в принципе может играть либо длина волны рентгеновских лучей, либо поворот кристалла относительно первичного пучка.

Действительно, в условия (18) в качестве параметра входит длина волны λ . Изменение этого параметра означает и изменение углов полураствора $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ всех трех конусов. Например, на рис. 26, б достаточно несколько уменьшить эти углы (увеличив λ), и все три конуса пересекутся по общему направлению. Это и будет дифракционный луч с индексами pqr . Аналогичным образом на значение углов $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ влияет и изменение углов (всех трех или только двух) χ_1, χ_2, χ_3 , т. е. ориентации кристалла относительно первичного пучка лучей.

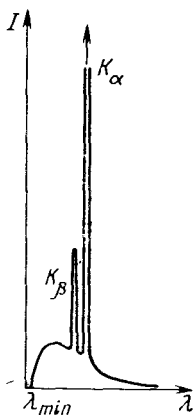


Рис. 27. Белый (непрерывный) и характеристический (K_α - и K_β -линии) спектры рентгеновского излучения

§ 5. Методы получения дифракционного эффекта

При использовании стандартной рентгеновской аппаратуры длину волны лучей менять непрерывно невозможно. Однако рентгеновская трубка наряду с монохроматическим (линейчатым) спектром испускает так называемый белый (непрерывный) спектр (рис. 27). В этом спектре имеются, естественно, и такие волны, длина которых делает условия Лауэ совместимыми. Лучи с такими λ и будут дифрагировать. Каждый дифракционный луч (со своими $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и индексами pqr) будет иметь и свою особую длину волны. Остальные лучи непрерывного и линейчатого спектра погасятся. Именно такую дифракционную картину наблюдали в 1912 г. В. Фридрих и П. Книппинг, поставившие опыт по предложению М. Лауэ.

Изменения ориентации кристалла относительно первичного пучка проще всего достичь, заменив монокристалл поликристаллическим образцом, содержащим кристаллики всех возможных ориентаций. В этом случае используется лишь монохроматическое излучение (наиболее интенсивная линия линейчатого спектра — дублет K_α). Среди кристалликов образца имеются и такие,

ориентации которых (углы χ_1, χ_2, χ_3) удовлетворяют совместному решению трех условий Лауэ. Каждый из них создает один дифракционный луч с определенными индексами pqr .

Наконец, можно воспользоваться и монохроматическим лучом, и монокристалльным образцом, если последний вращать вокруг одной из его осей. При этом будут меняться два из трех углов χ и, следовательно, углы полураствора φ двух из трех конусов. В процессе вращения последовательно будут возникать условия совместности всех трех условий Лауэ для различных комбинаций pqr и, следовательно, будут возникать «вспышки» дифракционных лучей.

Если к вращению кристалла добавить синхронное перемещение рентгеновской пленки, на которой фиксируется результат дифракции, то по расположению рефлексов на пленке можно будет судить не только о направлении каждого луча pqr , но и об ориентации кристалла в момент каждой «вспышки» дифракции.

Таким образом, существует три классических метода получения дифракционного эффекта от кристалла: полихроматический метод (или метод Лауэ), метод порошка (или метод Дебая—Шерера) и метод вращения монокристалла. Различные схемы, основанные на методе вращения, но включающие то или иное перемещение касеты с рентгеновской пленкой, называют *рентгенгонометрическими*.

По способу регистрации лучей рентгеновскую аппаратуру можно разделить на два типа: фотографическую и дифрактометрическую. В фотографических установках лучи фиксируются на рентгеновской пленке, в дифрактометрах — счетчиком-детектором элементарных частиц. Но основа метода остается в обоих случаях неизменной. Разница заключается лишь в том, что при фотографической регистрации мы наблюдаем следы всех дифракционных лучей на проявленной пленке (т. е. одновременно), а в дифрактометрах регистрируем их последовательно по той или иной заранее заданной схеме движения счетчика (и кристалла в случае метода вращения).

Помимо обычных детекторов — счетчиков квантов (т. е. интенсивности лучей), существуют также полупроводниковые энергодисперсионные детекторы с многоканальными анализаторами квантов по их энергии $h\nu$, т. е. по длине волны дифрагированных кристаллом лу-

чей. Использование таких детекторов позволяет видоизменить схему полихроматического метода и, по существу, создать еще один метод получения дифракционной картины как с поликристаллического, так, в принципе, и с монокристаллического объекта — метод *энергодисперсионной дифрактометрии* (см. ниже).

В нейтронографии, использующей в качестве «лучей» поток нейтронов, аналогом метода энергодисперсионной дифрактометрии можно считать времяпролетную методику регистрации дифракционного эффекта, позволяющую разделять в пучке нейтронов компоненты с разным временем прохождения от кристалла до детектора, т. е. нейтроны разной скорости, а следовательно, и с разной «длиной волны» λ , определяемой соотношением де Бройля $\lambda = h/mv$.

§ 6. Другие способы представления дифракционного эффекта. Индексирование рентгенограмм

Уравнение Брэгга. В 1914 г. Брэгг предложил другую, более наглядную трактовку дифракции рентгеновских лучей в кристалле.

Выделим в трехмерной «решетке» одинаковых атомов какую-либо одну плоскую сетку атомов и рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей отдельно этой сеткой (рис. 28, а). В соответствии с обычными законами оптики результатом совместного действия рассеянных лучей должно быть их отражение от плоскости под углом ϑ , равным углу падения. Представим теперь всю трехмерную атомную решетку как совокупность параллельных сеток. Лучи, отраженные последовательными сетками, не совпадают по фазе из-за различия в расстояниях от источника M до точки наблюдения N (рис. 28, б).

Они не будут гасить друг друга лишь при условии, что разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями, составит целое число длин волн. Это условие можно записать в виде $AB + BC = n\lambda$. Учитывая, что $AB = BC = d_{hkl} \sin \vartheta$, получаем уравнение Брегга:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda. \quad (20)$$

Оно определяет те углы ϑ , под которыми может происходить отражение от заданной серии сеток (hkl). Целое число $n = 1, 2, 3, \dots$ называется *порядком отражения*. В кристалле можно провести множество серий узловых

сеток разного наклона [с разными индексами (hkl)], и каждая серия в соответствии со своим d_{hkl} даст ряд отражений разного порядка. Для получения каждого отражения нужно либо придать кристаллу соответствующую ориентацию, либо подобрать нужную длину волны.

В целом трактовка Брэгга является лишь иной, более формальной интерпретацией той же дифракционной картины. Нетрудно установить и взаимосвязь между параметрами, характеризующими условия Лауэ и уравнение Брэгга. В условиях Лауэ фигурируют дифракци-

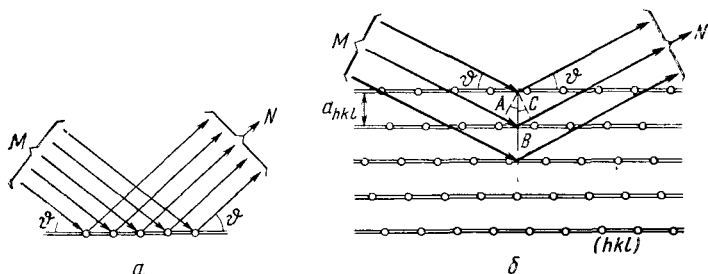


Рис. 28. К выводу уравнения Брегга:

a — рассеяние рентгеновских лучей двумерной сеткой атомов; *б* — дифракция от серии атомных (узловых) сеток

онные индексы pqr , в уравнении Брэгга — индексы отражающей серии сеток (hkl) и порядок отражения n . Индексы h, k, l по определению равны числу частей, на которые разбиваются серией сеток (hkl) ребра a, b и c элементарной ячейки, а n — разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями. Следовательно, nh, nk и nl отвечают разностям хода лучей, рассеянных атомами, отстоящими друг от друга на один период по осям X, Y и Z соответственно. Именно этот смысл имеют целые числа p, q, r в условиях Лауэ. Таким образом, $p = nh, q = nk, r = nl$.

Интерференционное уравнение. Условие Лауэ и уравнение Брэгга, имея алгебраическую форму, по сути выражают связь между геометрическими параметрами — направлениями первичного пучка, дифракционного луча, ориентацией кристалла и его параметрами. Естественно поэтому перейти к векторному выражению этой взаимосвязи.

Пусть серия плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} находится в отражающем положении. Зададим направление первичного пучка единичным векто-

ром S_0 , направление дифракционного луча — единичным вектором S (рис. 29, а). Составим векторную разность $S - S_0$.

Поскольку угол падения равен углу отражения, вектор $S - S_0$ направлен перпендикулярно отражающей серии плоскостей, а поскольку $|S| = |S_0| = 1$, по длине он равен $2 \sin \theta$. Следовательно, $S - S_0 = 2 \sin \theta N_{hkl}$, где N_{hkl} — единичный вектор, нормальный к плоскостям (hkl) .

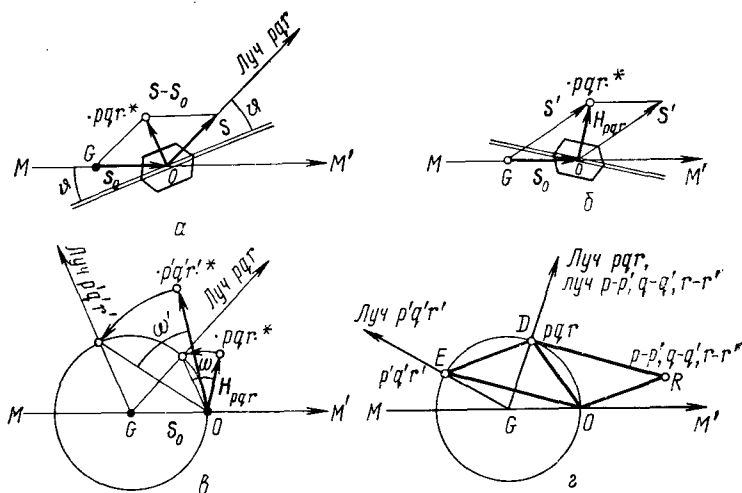


Рис. 29. К выводу и интерпретации интерференционного уравнения: а — кристалл находится в отражающем положении для дифракции pqr ; б — кристалл не находится в отражающем положении; в — поворот кристалла на угол ω в отражающее положение; г — случай одновременных отражений

По уравнению Брэгга $2 \sin \theta = \lambda (n/d_{hkl})$. Это означает, что $S - S_0 = \lambda (n/d_{hkl}) N_{hkl}$.

Введем обратную решетку кристалла с масштабным коэффициентом M , равным λ . Величина, стоящая в правой части, согласно (11), представляет собой вектор обратной решетки, проведенный в узел с индексами $\cdot pqr \cdot$ (т. е. $\cdot nh, \cdot k, \cdot nl \cdot$). Следовательно,

$$S - S_0 = H_{nhnknl}. \quad (21)$$

Полученное соотношение называется *интерференционным уравнением*. Оно определяет в явной форме взаимосвязь между направлением дифракционного луча S и ориентацией серии плоскостей (hkl) в момент получе-

ния отражения n -го порядка; эта ориентация задается соответствующим вектором обратной решетки $\mathbf{H}_{nhnknl}$ *. Перепишем интерференционное уравнение в форме

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + \mathbf{H}_{pqr}.$$

Оно, собственно, означает следующее: кристалл находится в ориентации, отвечающей появлению дифракционного луча pqr в том случае, если векторная сумма единичного вектора первичного пучка $\mathbf{S}_0$ и вектора обратной решетки $\mathbf{H}_{pqr}$ дает вектор единичной длины.

На рис. 29, б показан случай, когда это условие не удовлетворяется: вектор $\mathbf{S}'$, равный сумме $\mathbf{S}_0 + \mathbf{H}_{pqr}$, по длине явно больше единицы (больше, чем $|\mathbf{S}_0|$); кристалл не находится в отражающем положении. Что нужно сделать, чтобы возник луч pqr ? Ответ на этот вопрос дает рис. 29, в. Вокруг точки G (исходной точки вектора $\mathbf{S}_0$) проведена сфера единичного радиуса. Узел обратной решетки pqr не находится на поверхности этой сферы. Но если кристалл, а следовательно, и его обратную решетку повернуть против часовой стрелки на некоторый угол ω , то этот узел окажется на поверхности сферы, и векторная сумма $\mathbf{S}_0 + \mathbf{H}_{pqr} = \mathbf{S}$ по абсолютному значению будет равна единице. При этой ориентации и возникает дифракционный луч pqr^{**} .

Для каждого дифракционного луча нужна своя ориентация кристалла. На том же рисунке 29, в показан и другой узел обратной решетки $p'q'r'$ и соответственно вектор $\mathbf{H}_{p'q'r'}$. Для получения дифракционного луча $p'q'r'$ этот вектор (т. е. кристалл) нужно повернуть на иной угол ω' , и направление этого дифракционного луча будет, естественно, уже иным.

* Интерференционное уравнение позволяет также наглядно проследить связь между лауэвским и брэгговским представлением дифракционного эффекта. Если обе части векторного равенства взять по абсолютной величине, то приходим снова к уравнению Брэгга; если же обе части умножить на $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ последовательно, то получим три условия Лауэ. Например,

$$(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0, \mathbf{a}) = a \cos \varphi_1 - a \cos \chi_1 = a (\cos \varphi_1 - \cos \chi_1);$$

$$(\mathbf{H}_{nhnknl}, \mathbf{a}) = (n\mathbf{h}\mathbf{a}^* + n\mathbf{k}\mathbf{b}^* + n\mathbf{l}\mathbf{c}^*, \mathbf{a}) = nh\lambda = p\lambda.$$

** Отметим попутно одну особенность рис. 29, в. Дифракционный луч теперь исходит не из точки O , а из точки G . Но это не существенно, поскольку сказанное относится к любому дифракционному лучу. По существу, мы лишь разнесли по разным точкам кристалл (перенесли его в точку G) и начало координат обратной решетки (точка O).

Вспомогательную сферу, позволяющую найти ориентацию кристалла в отражающем положении для любого луча pqr , называют *сферой отражения*.

Возможны такие случаи, когда на поверхность сферы отражения попадают одновременно два узла обратной решетки. Это означает, что помимо измеряемого детектором дифракционного луча pqr одновременно (в другом направлении) возникает второй дифракционный луч $p'q'r'$. Это приводит к изменению амплитуды, а следовательно, и интенсивности измеряемого отражения pqr , причем она может оказаться как пониженной, так и повышенной.

Остановимся на этом несколько подробнее. На рис. 29, *г* точка D -узел pqr на поверхности сферы отражения, точка E -узел $p'q'r'$, также попавший на поверхность сферы отражения при той же ориентации кристалла. Так как мы имеем дело с обратной решеткой, в ней должен быть и узел с индексами $p-p'$, $q-q'$, $r-r'$, расположенный (в момент отражения pqr) в точке R .

Если второй дифракционный луч $p'q'r'$ достаточно интенсивный, то он может создать заметный вторичный дифракционный эффект. Чтобы учесть результаты этого эффекта, нужно принять луч OE за первичный, т. е. перенести начало координат обратной решетки в точку E без изменения ориентации решетки. Точка O совместится с точкой E , а точка R с точкой D , и, следовательно, в направлении GD должен возникнуть не только дифракционный луч pqr , но и вторичный (от луча $p'q'r'$) дифракционный луч $p-p'$, $q-q'$, $r-r'$. Лучи pqr и $p-p'$, $q-q'$, $r-r'$ имеют разную начальную фазу, и в зависимости от сдвига по фазе второй из них может как усилить, так и ослабить луч pqr .

О возможности таких одновременных отражений следует всегда помнить. В современных дифрактометрах (см. ниже) предусматривается возможность избавиться от таких отражений. Ведь для этого необходимо лишь повернуть кристалл на небольшой угол вокруг вектора OD (нормального к серии отражающих плоскостей). При таком повороте узел E сдвинется с поверхности сферы отражения (на рис. 29, *г* «к нам» или «от нас») и луч $p'q'r'$ перестанет существовать.

Интерференционное уравнение вкладывает новое, более глубокое содержание в понятие обратной решетки. Теперь каждый узел ее однозначно связан с определенным дифракционным лучом pqr и может рассматриваться как некое условное изображение этого луча. И наоборот, рентгенограмму, полученную методом вращения или одним из рентгенгонометрических методов, можно считать искаженным изображением (проекцией) определенной части обратной решетки. Способ «искажения» зависит от кинематической схемы каждого из рентгенгонометрических методов. Но коль скоро она известна, переход от рентгенограммы к обратной решетке не представляет труда. А поскольку порядок обозначения узлов в решетке известен, такой переход дает наиболее простую и удобную основу для определения ди-

фракционных индексов (индицирования) рентгенограмм.

Справедливо и обратное. По заданным индексам pqr , а следовательно, и по вектору $\mathbf{H}_{pqr}$ достаточно легко определить и угол ω поворота кристалла из исходного положения в отражающее и направляющие углы дифракционного луча, т. е. найти ориентацию кристалла и положение счетчика в дифрактометре для регистрации дифракционного луча pqr .

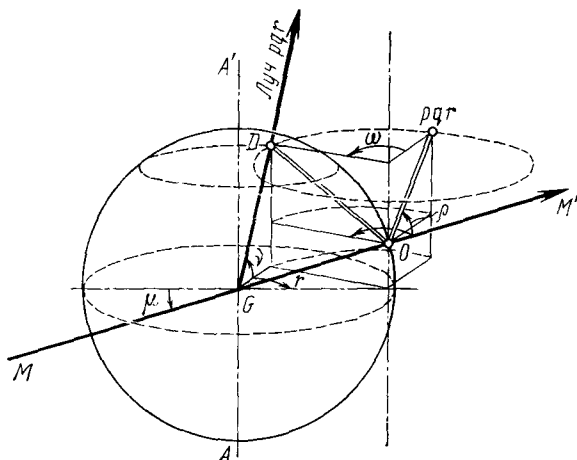


Рис. 30. Общий случай поворота кристалла в отражающее положение

Поскольку далее будут рассмотрены кинематические схемы некоторых наиболее распространенных монокристалльных дифрактометров, следует несколько детальнее остановиться на понятии направляющих углов дифракционного луча.

Рис. 29, в в сущности описывает простейший случай, когда ось вращения направлена перпендикулярно пучку MM' (направлена на нас) и рассматривается вектор $\mathbf{H}_{pqr}$ (и $\mathbf{H}_{p,q,r}$), лежащий в плоскости, перпендикулярной оси вращения (в плоскости чертежа).

На рис. 30 представлен (в иной проекции) более общий случай. Ось вращения AA' кристалла лежит в плоскости чертежа, а первичный пучок MM' , также лежащий в плоскости чертежа, направлен наклонно к оси вращения и образует угол μ с плоскостью, ей перпендикулярной. Выбранный вектор $\mathbf{H}_{pqr}$ образует с той же плоскостью угол ρ .

При вращении кристалла вектор $\mathbf{H}_{pqr}$ описывает конус, и при повороте на угол ω пересекает сферу отражения не в ее экваториальной плоскости, а в точке D кругового сечения, расположенного выше экваториальной плоскости. Соответственно дифракционный луч pqr , идущий из центра сферы отражения через точку пересечения D , направлен наклонно к оси вращения. Его направление

удобно характеризовать двумя углами: углом Υ в его проекции на экваториальную плоскость и углом ν отклонения от экваториальной плоскости.

Понятно, что углы ρ , μ , ν и Υ взаимосвязаны. Эту взаимосвязь нетрудно передать в математической форме. В частности, можно показать, что

$$|H_{pqr}|^2 \cos^2 \rho = \cos^2 \mu + \cos^2 \nu - 2 \cos \mu \cos \nu \cos \Upsilon.$$

Естественно, что в это соотношение вошла и длина вектора обратной решетки, т. е. параметры решетки кристалла a , b , c , α , β , γ и индексы дифракционного луча pqr .

Угол ω независим от остальных углов, поскольку он характеризует угол поворота кристалла из некоторого начального (произвольного) положения в отражающее.

§ 7. Области применения трех методов получения дифракционного эффекта

Метод порошка. Основное достоинство этого метода заключается в простоте аппаратного оформления в сочетании с возможностью получить сразу полный дифракционный спектр исследуемого вещества. Образец в виде маленького цилиндра ставят в центре круговой

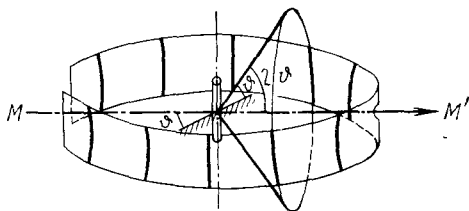


Рис. 31. Схема дифракционной картины, получаемой по методу порошка

кассеты с рентгеновской пленкой (рис. 31). Поскольку один и тот же угол ϕ с первичным пучком MM' могут иметь кристаллики с разной азимутальной ориентацией, суммарно они создают конус лучей, имеющих одни и те же индексы pqr с осью вдоль MM' . Вся рентгеновская картина — совокупность таких конусов с разными углами полураствора 2ϕ . На рентгеновской пленке они оставляют след в виде совокупности дужек, симметрично расположенных относительно точки выхода из кассеты первичного пучка.

В принципе не требуется никаких вращательных или поступательных движений ни образца, ни кассеты. Однако для того, чтобы в отражающее положение попало возможно большее число зерен поликристаллического

образца, последний обычно вращают вокруг его оси. Это усиливает контрастность рентгенограммы. В порошковом дифрактометре кассету с пленкой заменяет счетчик — детектор, вращающийся вокруг образца по кругу.

Поскольку в образце присутствуют зерна всех возможных ориентаций, дифракционный спектр, полученный этим методом, является полным. Дебаеграмма может служить рентгеновским паспортом любого индивидуального кристаллического соединения.

Для интерпретации дебаеграммы удобнее всего воспользоваться уравнением Брэгга. Единственной геометрической характеристикой каждого дифракционного луча в этом методе является угол между направлением этого луча и первичным пучком, всегда равный 2θ . Определив θ из рентгенограммы и зная λ , по уравнению (20) получим величину n/d как параметр, характеризующий данную дифракцию. Набор значений n/d вместе с оцененными относительными интенсивностями дифракционных лучей и составляет так называемый «рентгеновский паспорт» каждого индивидуального соединения. Такие паспорта используются в рентгенофазовом анализе как эталоны для идентификации исследуемых образцов*.

Соотношение (3) определяет связь $1/d$ с параметрами решетки и индексами отражающих плоскостей. Заменяв $1/d$ на n/d , а индексы (hkl) на pqr , получим связь n/d с параметрами решетки и дифракционными индексами. Следовательно, по набору n/d , полученному из дебаеграммы, в принципе можно определять параметры решетки и индексы каждого отражения. Эта задача достаточно сложная, так как требуется найти шесть общих параметров и по три целочисленных коэффициента для каждого из n/d . Однако в простейшем случае кубического кристалла, где

$$n/d = \frac{1}{a} \sqrt{p^2 + q^2 + r^2},$$

задача решается простым перебором всех возможных значений $\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}$ с целочисленными p , q и r .

Точность определения межплоскостного расстояния d_{pqr} , а следовательно, параметра a зависит от угла отражения θ дифракционного луча. Действительно, если

* Подробнее см.: Васильев Е. К., Нахмансон М. С. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск, Наука, 1985.

$d_{pqr} = n\lambda/2\sin\vartheta$, то абсолютная погрешность определения

$$\Delta d_{pqr} = \frac{n\lambda}{2} \frac{\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta} \Delta\vartheta,$$

а относительная

$$\frac{\Delta d_{pqr}}{d_{pqr}} = \frac{\Delta a}{a} = \operatorname{ctg}\vartheta \Delta\vartheta.$$

Отсюда следует, что точность определения параметра быстро повышается с увеличением угла ϑ . Так как конструкция камер для порошковой дифракции позволяет фиксировать на пленке отражения под углами, близкими к 90° , этим методом можно достигнуть весьма высокой точности в определении параметров решетки (вплоть до пятого знака после запятой при термостатировании камер и принятия некоторых других мер, обеспечивающих прецизионность измерения углов ϑ).

С помощью более сложных процедур, но также достаточно надежно, индицируются дебаеграммы кристаллов средней категории (тетрагональных и гексагональных) при условии, что параметры a , c их решетки не слишком велики. Что касается индицирования дебаеграмм кристаллов низших сингоний, то оно сопряжено с большими трудностями и возможно главным образом в тех случаях, когда заранее известны примерные параметры решетки, например, на основе изоструктурности исследуемого вещества и соединения, для которого параметры известны, или при изучении твердых растворов замещения, когда параметры решетки лишь незначительно изменяются по сравнению с (известными) параметрами решетки исходного соединения. В этом заключается основной недостаток метода порошка. Он усугубляется тем обстоятельством, что линии дебаеграммы, отвечающие разным pqr , часто накладываются друг на друга, и в тем большей степени, чем больше параметры решетки.

Поэтому в структурном анализе этот метод используется главным образом при исследовании кристаллов кубической и средних сингоний.

Новые возможности в этой области открывает уже упоминавшийся метод энергодисперсионной дифрактометрии. В отличие от обычного метода порошка для дифракции здесь используется не монохроматическое, а белое излучение рентгеновской трубки*. В соответствии

* Или излучение, получаемое в синхротроне (см. ниже, § 10).

с уравнением Брэгга кристаллики образца, имеющие разную ориентацию, отражают в заданном направлении лучи разной длины волны (если $\vartheta = \text{const}$, то $\lambda = (2d_{hkl}/n) \sin \vartheta = (d_{hkl}/n) \text{const}$). Пользуясь детектором-анализатором квантов по энергии (по длине волны) и порошковым образцом, можно получить полную дифракционную картину при неподвижно закреплённом положении детектора под некоторым углом

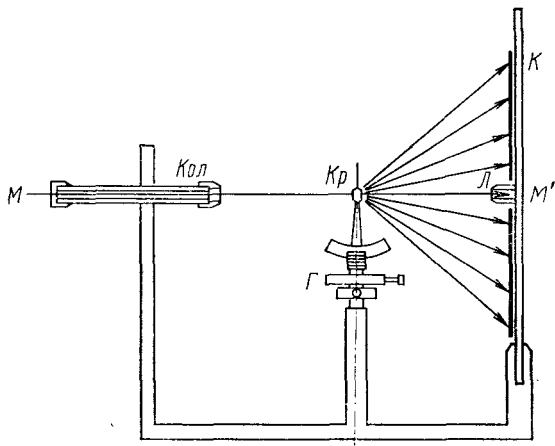


Рис. 32. Схема камеры Лауэ:

Кол — коллиматор, *Кр* — кристалл, *К* — кассета, *Г* — гонометрическая головка, *Л* — ловушка первичного пучка

2 θ_0 к первичному лучу*. Такая схема позволяет резко упростить аппаратное оформление прибора и, в частности, получать дифрактограммы образцов, находящихся внутри печей при высокой температуре, с образцов, находящихся в прессе под высоким давлением, с различных точек сложного по конфигурации агрегата и т. д.

Полихроматический метод. Схема рентгеновской камеры для получения рентгенограмм по методу Лауэ (лауэграмм) представлена на рис. 32. Пучок рентгеновских лучей *ММ'* направлен на неподвижный кристалл; плоская кассета с пленкой расположена за кристаллом. На пленке фиксируется лишь часть дифракционного спектра, даваемого кристаллом, хотя, в принципе, мож-

* Понятно, что относительные интенсивности компонент разложения дифракции по λ здесь уже иные, чем на обычной дифрактограмме, так как они зависят и от распределения $I = f(\lambda)$ в первичном пучке.

но было бы воспользоваться и цилиндрической кассетой, значительно расширяющей фиксируемое дифракционное поле*.

Основной недостаток полихроматического метода связан с тем, что все дифрагируемые кристаллом лучи *pqr* имеют разную длину волны, а это означает, что интенсивности дифракционных лучей в этом методе зависят не только от структуры кристалла, но и от распределения интенсивности по λ в спектре первичного пучка. Последнее к тому же зависит от режима работы рентгеновской трубки. Эта и ряд других особенностей полихроматического метода резко сужают его возможности в структурном анализе. Фактически он используется в основном для решения одной из побочных (предварительных) задач рентгеноструктурного анализа — для определения ориентации кристаллографических осей в исследуемом монокристалле. Такая задача возникает, во-первых, в тех случаях, когда исследуется обломок кристалла, не имеющий правильного габитуса, и, во-вторых, в тех случаях, когда для повышения прецизионности исследования кристаллу путем обкатки придается сферическая форма (см. гл. IV, § 1 и гл. V, § 4). Именно неподвижное положение исследуемого образца в камере Лауэ и делает полихроматический метод незаменимым для решения этой задачи. Ориентация кристаллографических осей находится по определенным правилам на основе расположения дифракционных пятен на пленке**.

В принципе метод Лауэ можно использовать также для решения одной из промежуточных задач структурного исследования — установления точечной группы симметрии кристалла, или, точнее, его класса Лауэ (с учетом закона центросимметричности рентгеновской оптики — см. ниже). Для этого требуется повернуть кристалл так, чтобы с первичным пучком совпал предполагаемый элемент симметрии — ось симметрии и (или) плоскость симметрии. Тогда симметрия в расположении пятен на рентгенограмме отразит именно эти элементы симметрии. Из нескольких лауэграмм, снятых при раз-

* Для решения некоторых специальных задач плоскую кассету с пленкой ставят на пути первичного пучка до кристалла (естественно, предполагается центральное отверстие в кассете для пропускания первичного пучка). Рентгенограммы, полученные таким способом, обычно называют эпиграммами.

** См.: Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. I. Изд-во МГУ, 1964. С. 392—412.

ной ориентации кристалла, можно полностью выявить класс Лауэ. Однако такая переориентация кристалла требует трудоемкой работы по его переклейке с одного держателя на другой и доводке ориентации до точного совпадения нужного кристаллографического направления с первичным пучком. Поэтому в современном (дифрактометрическом) структурном анализе эту стадию исследования обычно опускают и сразу переходят к определению пространственной группы симметрии (см. ниже).

Метод вращения. Этот метод является основным инструментом рентгеноструктурного анализа кристаллов. Главное его преимущество заключается в относительной легкости определения параметров решетки и индирования рентгенограмм (или, альтернативно, — установки кристалла и счетчика в отражающие положения в случае дифрактометрической регистрации лучей). Существенно, конечно, и то обстоятельство, что все дифракционные лучи имеют одну и ту же длину волны, что позволяет воспользоваться наиболее интенсивной K_{α} -линией линейчатого спектра. Основной недостаток метода — необходимость монокристаллического образца исследуемого вещества. К сожалению, этот недостаток непреодолим, и весь современный структурный анализ — определение атомного расположения в элементарной ячейке и решение других, более тонких задач строения (см. гл. V, § 4) — основан на исследовании монокристаллов. Поэтому, в частности, получение достаточно крупных кристаллов в процессе синтеза (кристаллов миллиметрового размера) становится одной из насущных задач химического синтеза.

В течение длительного периода для рентгеноструктурных исследований использовались главным образом рентгеногонометрические схемы метода вращения (с фотографической регистрацией лучей). В настоящее время главным инструментом РСА является монокристалльный дифрактометр.

§ 8. Фотографическая и дифрактометрическая аппаратура рентгеноструктурного анализа монокристаллов

Фотографические монокристалльные приборы конструктивно значительно проще, чем дифрактометрические. Однако оценка интенсивности рефлексов на рентгено-

граммах представляет собой довольно трудоемкую процедуру, а точность оценки относительно невысока.

С другой стороны, в дифрактометрах можно достичь очень высокой точности измерения интенсивности, но сам прибор значительно сложнее как по кинематической схеме (к поворотам держателя кристалла добавляется вращение кронштейна со счетчиком), так и по электронному устройству. Обслуживание дифрактометра требует высокой технической квалификации.

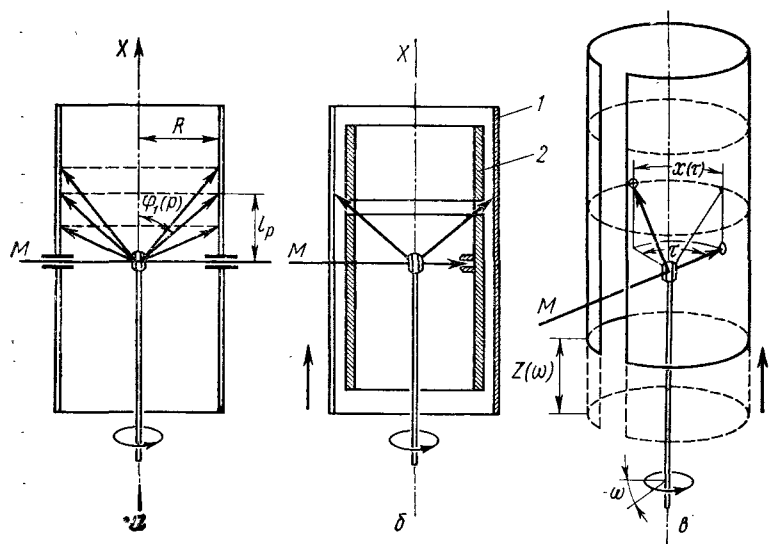


Рис. 33. Схема рентгеновских камер в методе вращающегося кристалла:

а — камера вращения; *б* — рентгенгонометр Вейсенберга; *в* — связь между координатами пятна и углами τ и ω ; 1 — кассета; 2 — экранирующий цилиндр

Фотографическая аппаратура. Простейшая схема прибора для получения рентгенограмм по методу вращения (камера вращения) показана на рис. 33, *а*. Первичный пучок, вырезанный коллиматором, падает на кристалл перпендикулярно оси его вращения. Будем считать, что с осью вращения совмещена кристаллографическая ось X кристалла. Угол χ_1 в первом условии Лауэ остается при вращении неизменным и равен 90° . Поэтому и углы $\phi_1(p)$, отвечающие разным $p=1, 2, 3, \dots$, также сохраняют фиксированные значения, что определяет систему конусов, соосных с направлением оси X . Дифракцион-

ные лучи, возникающие в процессе изменения углов χ_2 и χ_3 и соответственно углов $\varphi_2(q)$ и $\varphi_3(r)$, в двух других условиях Лауэ должны идти по образующим этой системы конусов. На каждом таком конусе выделяются отдельные (дискретные) направления, отвечающие дифракционным лучам с заданным p и разными q и r .

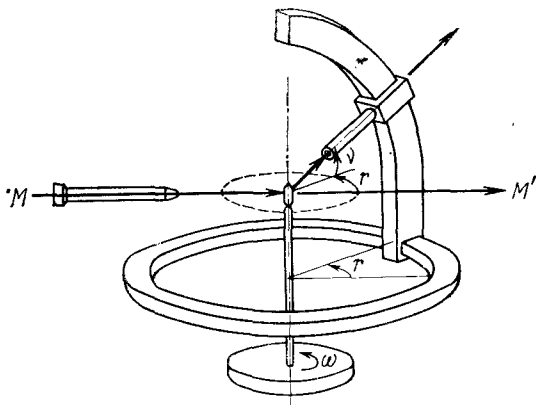


Рис. 34. Кинематическая схема трехкругного дифрактометра

Пятна на рентгеновской пленке, помещенной в цилиндрическую кассету, расположатся на параллельных окружностях, а на распрямленной после проявления пленке — на параллельных прямых (слоевых линиях). Средняя по высоте слоевая линия отвечает развернутому конусу ($p=0$, $\varphi_1=90^\circ$); симметрично по отношению к ней размещаются слоевые линии с $p=1$ и $p=-1$, $p=2$ и $p=-2$ и т. д.

Если внутрь камеры вставить экранирующий металлический цилиндр с прорезью для пропускания лучей одной (заданной) слоевой линии (рис. 33, б), а кассету с пленкой перемещать вдоль оси X синхронно с вращением кристалла, то пятна этой слоевой линии окажутся развернутыми по всей плоскости пленки. Координата x (рис. 33, в) каждого пятна будет характеризовать угол τ — отклонение соответствующего дифракционного луча от плоскости, проведенной через первичный пучок и ось вращения. Другая координата z — величина смещения самой кассеты в процессе поворота кристалла — определит угол ω поворота кристалла из исходного положе-

ния до момента возникновения дифракционного луча, т. е. ориентацию кристалла в момент отражения. Такова в общих чертах схема рентгенгонометра Вейсенберга.

Дифрактометрическая аппаратура. На рис. 34 изображен «трехкружный» дифрактометр — простейший аналог камеры вращения. Кристалл вращается вокруг одной из своих кристаллографических осей (на рис. 34 эта ось расположена вертикально), а детектор рентгеновских лучей перемещается вдоль выбранной слоевой линии (т. е. его ось вращения тоже вертикальна, но независима от оси вращения кристалла). Но, кроме того, у счетчика имеется вторая степень свободы — перемещение его по дуге, необходимое для того, чтобы вывести его на нужную слоевую линию. Таким образом, этот прибор имеет три вращательные степени свободы: одна относится к кристаллу и две — к детектору. Отсюда и название — **т р е х к р у ж н ы й** дифрактометр.

Изображенная кинематическая схема — не единственно возможная и далеко не лучшая. Очевидно, что вывести кристалл в отражающее положение можно многими способами, например вращательным движением кристалла вокруг двух осей, а детектора — вокруг одной оси, или вращательным движением (наклоном) и самой рентгеновской трубки, и кристалла, и детектора и т. д.

Хотя в принципе трех степеней свободы достаточно для того, чтобы вывести кристалл в любое из отражающих положений, а детектор поставить на пути дифракционного луча, современные дифрактометры обычно являются **ч е т ы р е х к р у ж н ы м и**, т. е. имеют еще одну дополнительную степень свободы вращательного движения. Это обусловлено главным образом двумя причинами. Во-первых, и рентгеновская трубка, и детектор, и гониометрическая головка, несущая кристалл, и их держатели, и дополнительные дуги, несущие детектор или кристалл, занимают определенные объемы и тем самым закрывают некоторые секторы «дифракционного поля» кристалла. Наличие лишней степени свободы позволяет выбрать оптимальные варианты взаимного расположения частей прибора, позволяющие уменьшить такие «слепые» области. Во-вторых, бывает полезно произвести вращение кристалла вокруг оси, совпадающей с нормалью к отражающей серии плоскостей. При таком вращении кристалл, естественно, остается в отражающем положении, и интенсивность дифракционного луча в

принципе должна сохраняться неизменной. Однако вследствие дефектов кристалла или его неправильной (несферической) формы, а также возможного возникновения одновременных отражений и некоторых других эффектов интенсивность луча при таком повороте может колебаться. Указанное вращение позволяет проанализировать причины непостоянства интенсивности и (или) нивелировать погрешности, связанные с неправильной формой кристалла и возникновением одновременных отражений.

Различных кинематических схем четырехкружных дифрактометров может быть еще больше, чем трехкружных. Мы рассмотрим лишь некоторые из них.

На рис. 35, *а* показана кинематическая схема советских дифрактометров ДАР-М и ДАР-УМБ. Рентгеновская трубка в них не закреплена неподвижно, а может быть повернута относительно горизонтального круга (базы дифрактометра) на угол μ . Кристалл совершает вращение вокруг вертикальной оси (угол ω), держатель детектора имеет две степени свободы: его несущая часть вращается вокруг вертикальной оси (угол Υ); на ней расположена дуга, позволяющая повернуть счетчик вокруг горизонтальной оси (угол ν). Обычно на этом дифрактометре применяется равнонаклонная схема ($\mu = \nu$), т. е. он используется как трехкружный.

На рис. 35, *б* изображена кинематическая схема советского дифрактометра РЭД-4, дифрактометра Р2₁ и других дифрактометров американской фирмы Николет. Рентгеновская трубка закреплена неподвижно, кристалл имеет три степени свободы, детектор — одну. Ведущая ось кристалла *1* расположена вертикально (угол ω), промежуточная — горизонтально (круг 2, угол χ), ведомая *3* — наклонно (угол ϕ). Детектор может быть повернут вокруг вертикальной оси (угол $\Upsilon = 2\theta$).

Рис. 35, *в* поясняет кинематическую схему дифрактометра САД-4 голландской фирмы Нониус. Так же, как и в дифрактометрах РЭД-4 и дифрактометрах фирмы Николет, рентгеновская трубка закреплена неподвижно, а детектор может вращаться только вокруг одной — вертикальной — оси (угол $\Upsilon = 2\theta$). Но комбинация трех степеней свободы кристалла здесь уже совершенно иная. Ведущая ось *1—1* снова расположена вертикально (угол ω). На ней на держателе *А* наклонно, под постоянным углом α к вертикальной оси, расположена вторая — промежуточная — ось *2—2* (угол κ). На этой оси

укреплен фигурный держатель B , при повороте которого вокруг оси x кристалл совершает движение по конусу с углом полураствора α . На рис. 35, в этот держатель

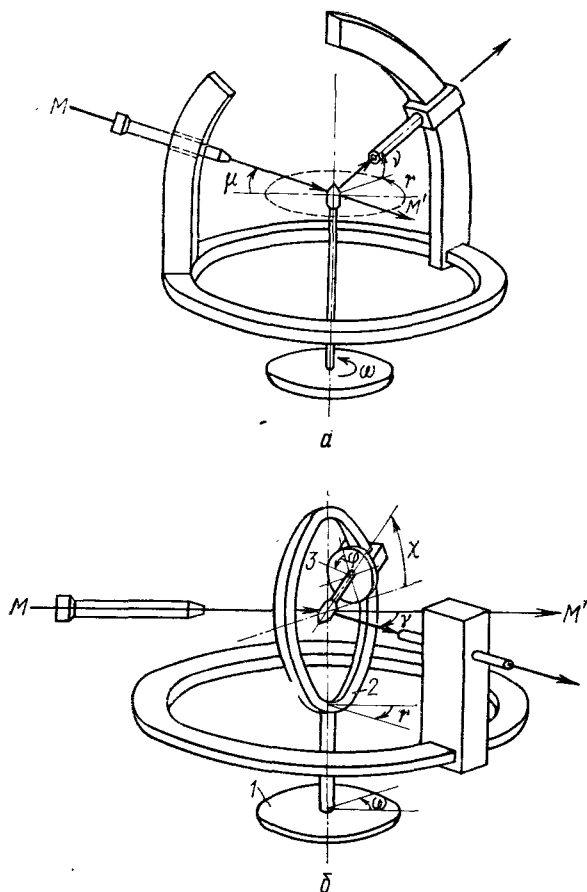
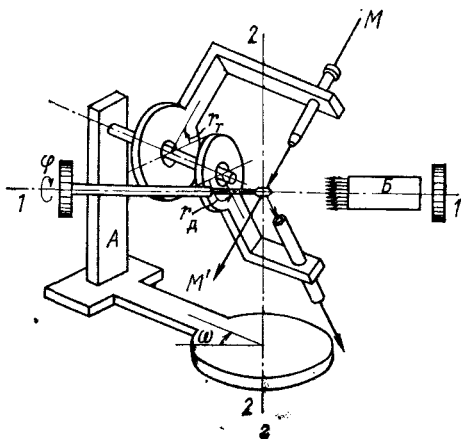
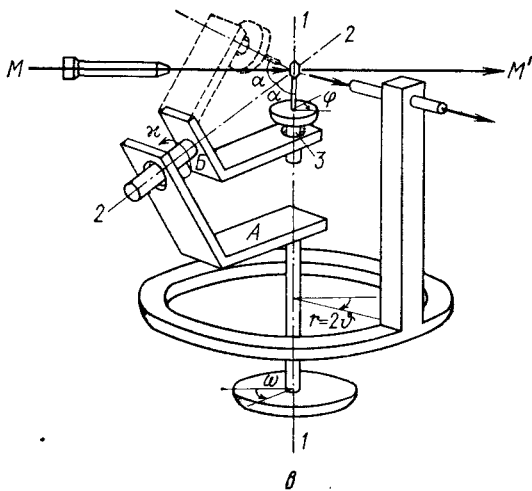


Рис. 35. Кинематические схемы четырехкружных дифрактометров: a — ДАР-М и ДАР-УМБ; b — РЭД-4 и дифрактометры фирмы Николет; $в$ —

изображен в положении, при котором третья — ведомая — ось вращения 3 кристалла (угол φ) расположена вертикально. Пунктиром показано второе — противоположное — расположение держателя B . Вообще же он

может находиться в любом промежуточном положении.

На рис. 35, з представлена кинематическая схема экспериментального советского дифрактометра РМД.



САД-4 фирмы Ноннус; з — РМД (разработка МГУ и ЛИДФ АН СССР)

Его отличительная особенность заключается в том, что кристалл имеет только одну степень свободы — вращение вокруг оси $1-1$ (на рис. 35, г, в отличие от предшествующих схем, она показана как горизонтальная ось,

параллельная плоскости рисунка). Зато и рентгеновская трубка, и счетчик имеют по две степени свободы. Одна из них общая. Ведущая ось поворота рентгеновской трубки и детектора 2—2 расположена перпендикулярно оси вращения кристалла (на рис. 35, z — вертикально; угол поворота обозначен как угол ω). Ведомая ось, укрепленная на держателе A , расположена горизонтально. Повороты рентгеновской трубки и детектора вокруг этой оси независимы (они обозначены как углы Υ_T и Υ_D). В результате трубка и детектор вращаются в общей плоскости, но сама эта плоскость (плоскость держателя A) может быть повернута на любой угол ω вокруг вертикальной оси.

Преимущество этой кинематической схемы, предложенной Л. А. Аслановым и соавторами, заключается в том, что коаксиально оси вращения кристалла в дифрактометре можно укрепить любой источник B физического воздействия на кристалл — источник электрического или магнитного поля, лазерного луча и т. п. Для того чтобы воздействие сохраняло постоянную ориентацию относительно кристалла, этот источник может (в зависимости от природы физического воздействия) либо оставаться неподвижным, либо иметь максимально одну степень свободы — вращение вокруг горизонтальной оси (углы φ), синхронное повороту кристалла. Эта возможность позволяет решать актуальные задачи анализа структурных изменений в кристалле, подвергнутом тому или иному физическому воздействию.

Монокристалльные дифрактометры с энергодисперсионной системой регистрации отражений не получили широкого распространения, хотя использование не монохроматического, а белого спектра позволяет существенно упростить кинематическую схему дифрактометра. По существу, в таких приборах используется метод Лауэ: каждый дифракционный луч содержит все порядки отражения от одной и той же серии плоскостей, но с разными длинами волн. Детектор-анализатор квантов по их энергии (частоте) позволяет разделить отражения разных порядков (λ при $n=1$, $\lambda/2$ при $n=2$ и т. д.) без изменения ориентации кристалла и детектора.

Чтобы получить отражения от другой серии плоскостей (hkl), нужно либо изменить ориентацию кристалла при неподвижном детекторе, либо изменить угловое положение детектора при неподвижном кристалле. В пер-

вом случае угол $2\theta_0$, а следовательно, $\sin \theta_0$ остаются постоянными, и кристалл «отбирает» те длины волн λ_i , $\lambda_i/2$, $\lambda_i/3$, ..., которые отвечают каждой серии (hkl) при ее ориентации под углом θ_0 к первичному пучку. При полном обороте кристалла детектор зафиксирует все отражения экваториальной слоевой линии. Для получения полной дифракционной картины кристалл должен иметь две степени свободы угловых перемещений.

Во втором случае (неподвижный кристалл) углы отражения θ разных серий плоскостей различны, и для регистрации луча, отраженного под углом 2θ (снова всех порядков с λ_i , $\lambda_i/2$, $\lambda_i/3$...), требуется соответствующим образом расположить детектор. Последний тоже должен иметь две степени свободы углового перемещения.

Естественно, что возможна и промежуточная схема — поворота и кристалла, и детектора. В частности, можно имитировать схему обычного дифрактометра, работающего по методу перпендикулярного пучка (см. рис. 34): кристалл вращается вокруг оси, перпендикулярной первичному пучку, а детектор наклоняется по дуге для регистрации лучей заданной слоевой линии (и остается неподвижным в процессе регистрации всех лучей этой линии).

Основной недостаток монокристалльной энергодисперсионной дифрактометрии тот же, что и у порошковой и у метода Лауэ, — зависимость интенсивности дифракционных лучей от распределения интенсивности по длинам волн в белом спектре первичного пучка.

§ 9. Автоматизация рентгеноструктурного эксперимента

Усовершенствование дифракционной аппаратуры обоих типов (фотографической и дифрактометрической) привело к полной или почти полной автоматизации экспериментальной части структурного исследования. При фотографической технике регистрации используются автоматические микроденситометры — приборы, в которых производится измерение степени почернения пятен отснятой и проявленной рентгеновской пленки с одновременным определением координат каждого пятна, а следовательно, и его дифракционных индексов. Прибор работает с управляющей вычислительной машиной, которая не только дает распоряжения о смещениях столика

с пленкой, измерении интенсивности очередного пятна и фона вблизи него, но производит и первичную обработку результатов — трансформирует степень почернения пятна в интенсивность отражения, очищенную от интенсивности фона.

Однако основное направление развития техники рентгеноструктурного анализа связано с автоматизацией приборов, регистрирующих дифракционные лучи с помощью счетчиков элементарных частиц. Схема работы автоматического дифрактометра, сочлененного с двумя электронными вычислительными машинами, в общих чертах выглядит следующим образом.

Кристалл в дифрактометре устанавливается в некоторой произвольной, заранее неизвестной ориентации. По сигналу, поступающему от управляющей вычислительной машины, кристалл и счетчик «прощупывают» некоторые заданные области поворотов и отыскивают несколько дифракционных лучей. По параметрам (установочным углам) этих лучей управляющая ЭВМ рассчитывает ориентацию осей кристалла в его исходном положении, определяет и уточняет параметры решетки **a**, **b**, **c**. После этого она рассчитывает установочные углы для каждого луча *pqr* последовательно, переводит кристалл и счетчик в соответствующее положение и измеряет интенсивность дифракционного луча, а также интенсивность фона вблизи отражения. Все данные измерений поступают в управляющую ЭВМ и подвергаются первичной обработке (вычитание фона, учет поправки на «дрейф» интенсивности первичного пучка и др.).

Результаты фиксируются в блоках памяти машины и после накопления (отдельными порциями или целиком) передаются в память второй — обрабатывающей — ЭВМ. Эта передача может осуществляться либо по прямому каналу связи, либо переносом магнитной или перфорационной ленты с одной ЭВМ на другую.

После накопления в памяти второй ЭВМ всех дифракционных данных она приступает к дальнейшей математической обработке, т. е. к непосредственному анализу структуры кристалла.

§ 10. Методы ускорения дифрактометрического эксперимента

При съемке кристаллов белков, нуклеиновых кислот и других объектов с очень большими параметрами решетки, когда общее число отражений достигает нескольких десятков или сотен тысяч, а также при съемке кристаллов, нестабильных во времени или разлагающихся под действием рентгеновского излучения, возникает необходимость ускорения рентгеновского эксперимента. Один из естественных методов ускорения — повышение мощности рентгеновских трубок, в частности, использование трубки с вращающимся анодом или переход к другим источникам мощного γ -излучения. Так, все шире используется синхротронное излучение, т. е. γ -излучение, возникающее при ускорении (устойчивом круговом движении) электронных пучков в синхротронах. Синхротронное излучение содержит γ -кванты разной энергии и, следовательно, является аналогом белого спектра рентгеновской трубки. Но даже при монохроматизации посредством отражения от кристалла-монокроматора, связанной с ослаблением интенсивности на один порядок, интенсивность синхротронного излучения остается выше интенсивности характеристического излучения обычной рентгеновской трубки примерно на два порядка.

Понятно, что наибольший выигрыш синхротронное излучение дает при работе по методу энергодисперсионной дифрактометрии, где используется непосредственно весь спектр γ -излучения синхротрона. Именно для использования этого источника лучей и разрабатываются главным образом энергодисперсионные дифрактометры.

Второй метод ускорения эксперимента — замена последовательного измерения отражений в обычных дифрактометрах одновременным измерением многих дифракционных пучков с помощью специальных устройств. В настоящее время разработаны так называемые многоканальные дифрактометры, оснащенные системой из нескольких (трех или пяти) параллельно перемещаемых счетчиков, которые регистрируют дифракционные лучи, возникающие одновременно (или почти одновременно) на разных слоевых линиях в процессе вращения кристалла. Эти приборы предназначены специально для кристаллов с большими периодами повторяемости, т. е.

с большими размерами элементарной ячейки *. Все более широкое распространение получают в мировой практике координатные детекторы, как одномерные, так и двумерные. Одномерный координатный детектор позволяет измерять интенсивность всех дифракционных лучей одной слоевой линии (в том числе возникающие одновременно) с регистрацией угловой координаты (а следовательно, и индексов) каждого луча. Аналогично двумерный координатный детектор позволяет регистрировать дифракционные лучи всех слоевых линий.

Простейший координатный детектор — мозаика из малогабаритных (газоразрядных или полупроводниковых) счетчиков в виде одномерной цепочки или двумерной сетки. Разрабатываются дифрактометры с координатными детекторами телевизионного типа, состоящими из рентгеновского электронно-оптического преобразователя в сочетании с телевизионной трубкой. Для регистрации угловых координат дифракционных лучей используются также различного типа линии задержки. В целом вся эта техника находится еще в стадии разработки, и пока рано судить, какая схема окажется наиболее приемлемой для массового использования.

§ 11. История развития методики и техники структурных исследований кристаллов

В истории методологического и технического развития рентгеноструктурного анализа можно наметить несколько этапов. Первый из них — до 1935 г. период метода «проб и ошибок». Это яркое название подразумевает, что модель размещения атомов по ячейке кристалла приходилось «придумывать» на основе косвенных физико-химических данных и качественного анализа общей картины дифракции. Проверкой служило соответствие между интенсивностью дифракционных лучей, отвечающих модели, и интенсивностью лучей, полученных экспериментально.

Начало второму периоду положила работа А. Л. Паттерсона, предложившего (1935) первый «прямой» метод анализа структуры по дифракционным данным, не требующий задания априорной ее модели. Метод, как правило, позволял размещать — однозначно или по ограни-

* Поэтому в названии прибора обычно присутствует слово «биологический», например трехканальный ДАР-Б — дифрактометр автоматический рентгеновский биологический.

ченному числу вариантов — лишь наиболее тяжелые атомы кристаллической структуры, и поэтому на первых порах имел лишь ограниченную область применения. В 1952 г. три автора — В. Г. Захариазен, В. Кокрен и Д. Сейр одновременно и независимо предложили принципиально иной (так называемый «статистический») подход к решению структурной задачи, не требующий обязательного присутствия в кристалле тяжелых атомов. В последующие годы усилиями многих авторов оба подхода были дополнены многими идеями, значительно расширившими их возможности, что привело к созданию двух общих методов решения структурной задачи — паттерсоновского и статистического — со своей внутренней логикой, последовательностью проведения вычислительных операций и выявления деталей структуры.

Наконец, во второй половине 60-х годов были разработаны автоматические дифрактометры, управляемые ЭВМ, — приборы, позволившие полностью автоматизировать процесс получения экспериментальных данных. В сочетании с автоматизацией всех ключевых моментов расшифровки структуры это привело в начале 70-х годов к технической революции структурного анализа — к резкому сокращению времени проведения исследования, существенному повышению возможностей исследования сложных структур, общему повышению точности структурных данных. Период, начавшийся во второй половине 60-х годов, можно назвать эпохой постепенной автоматизации структурного анализа.

Тем не менее нельзя сказать, что расшифровка кристаллической структуры превращается в чисто техническую задачу. Всегда остается проблема наиболее рационального выбора метода исследования и правильной стыковки его отдельных этапов, связанной с обоснованным выделением опорных параметров на промежуточных стадиях анализа, — словом, проблема стратегии и тактики решения конкретной структурной задачи, не говоря уже о грамотной профессиональной интерпретации конечных результатов.

Реально так называемый «автоматический структурный анализ», о котором много говорят в последнее время на основе поверхностного представления о сути дела, возможен только в отношении сравнительно простых объектов и только в руках квалифицированных специалистов.

Глава III

ПЕРВЫЙ ЭТАП АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ И СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА

Как уже отмечалось (гл. II, § 3), полное структурное исследование кристалла можно разбить на два принципиально разных этапа. На первом из них решаются проблемы метрики решетки и симметрии кристалла: определяются размеры элементарной ячейки (а следовательно, и число формульных единиц, приходящихся на ячейку), точечная и пространственная группа кристалла. Для решения этих задач привлекаются лишь данные о геометрии дифракционной картины — о направлениях дифракционных лучей, симметрии в расположении пятен на рентгенограмме и наличии или отсутствии пятен, отвечающих лучам с определенными индексами (правила погасаний).

На втором этапе определяется конкретное размещение атомов по элементарной ячейке кристалла. Делается это на основе анализа интенсивности всех дифракционных лучей.

По своей относительной простоте и месту, занимаемому в общем исследовании, первый этап является предварительным по отношению ко второму, основному в структурном анализе кристалла.

§ 1. Параметры решетки и число формульных единиц в ячейке

Параметры элементарной ячейки a , b , c входят непосредственно в условия Лауэ, их легко определить по положению дифракционных рефлексов на рентгенограммах.

Наиболее простой метод решения задачи состоит в оценке параметра по слоевым линиям рентгенограммы вращения (см. гл. II, § 8). Положение слоевых линий на рентгенограмме определяет растворы дифракционных конусов, коаксиальных оси вращения кристалла, а следовательно (через соответствующее условие Лауэ),

и период повторяемости в узловых рядах, параллельных оси вращения. Если с осью вращения совмещена ось X кристалла, то по расстоянию между p -той и экваториальной слоевой линией l_p и радиусу кассеты R (см. рис. 33, a) можно определить угол раствора конуса: $l_p/R = \operatorname{ctg} \varphi_1(p)$. Отсюда, используя условие Лауэ, находим параметр a :

$$a = \frac{p\lambda}{\cos \varphi_1(p)}.$$

Из трех рентгенограмм вращения (или вращательного качания) определяются все три линейных параметра решетки: a , b и c .

Точность определения этим методом периодов повторяемости невысока. Но его преимущество заключается в том, что для нахождения параметров не требуется знания всех трех индексов каждого рефлекса.

С другой стороны, даже грубая оценка параметров решетки существенно облегчает индентирование рентгенограмм (в особенности рентгенгонометрических снимков) или установку кристалла и счетчика дифрактометра в отражающее положение для разных отражений pqr . Затем можно уточнить параметры решетки, используя координаты (в случае дифрактометра — установочные углы) наиболее «дальних» рефлексов дифракционных лучей с высокими индексами pqr .

По геометрии размещения рефлексов на рентгенограммах можно оценить и угловые параметры решетки. Последнее существенно только при исследовании моноклинных и триклинных кристаллов.

Зная параметры решетки, нетрудно найти объем элементарной ячейки кристалла V_0 , а следовательно, и число формульных единиц соединения, приходящихся на ячейку. Это число определяется как отношение массы элементарной ячейки $V_0\rho$ (где ρ — плотность) к массе одной формульной единицы Mg (где M — молекулярная масса; $g = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г — масса атома водорода). Поскольку плотность вещества измеряется в г/см³, а объем ячейки в Å³ и так как $1 \text{ Å}^3 = 10^{-24} \text{ см}^3$, окончательное уравнение имеет вид

$$N = \frac{V_0\rho}{1,66M}. \quad (22)$$

Экспериментально определяемая плотность (например, пикнометрическим или флотационным методом) отно-

сится к реальному кристаллу, имеющему трещины и другие дефекты. Обычно она несколько ниже плотности идеального кристалла, и поэтому формула (22), как правило, дает несколько заниженный (нецелочисленный) результат.

Подставляя затем вместо N целое число, по формуле (22) можно оценить $\rho_{\text{рент}}$ — плотность идеального монокристалла. Эта величина является важным параметром для ряда технических применений кристаллов, например для оценки эффективности энергоемких систем.

§ 2. Симметрия кристалла

Последовательно решаются две задачи: сначала устанавливается точечная группа, а затем пространственная группа симметрии кристалла.

Определение точечной группы. Закон центросимметричности рентгеновской оптики. По Брэггу, каждый дифракционный луч можно рассматривать как отражение от одной из серий узловых сеток. Поэтому симметрия расположения таких сеток в кристалле должна непосредственно отражаться на симметрии размещения рефлексов на рентгенограммах.

Взаимная ориентация симметрически связанных узловых сеток не зависит от того, включает ли соответствующая операция симметрии трансляционный перенос. В этом смысле узловые сетки нечувствительны к замене операции зеркального отражения на операцию скользящего отражения или простого поворота на аналогичный винтовой поворот. Поэтому по симметрии рентгенограмм можно судить лишь о точечной, но не пространственной группе симметрии кристалла.

Кроме того, возникает еще одно весьма существенное ограничение. Дифракционные лучи с индексами pqr и $\bar{p}\bar{q}\bar{r}$ по физическому смыслу представляют собой отражения от одной и той же серии плоскостей, но с противоположных сторон (рис. 36). Естественно, что их направления определяются одним и тем же уравнением Брэгга (одно и то же d_{hkl}), и углы θ_{pqr} и $\theta_{\bar{p}\bar{q}\bar{r}}$ оказываются одинаковыми. Ниже будет показано, что и интенсивности лучей I_{pqr} и $I_{\bar{p}\bar{q}\bar{r}}$ также всегда одинаковы*.

* Это правило нарушается, если некоторые из атомов, входящих в состав кристалла, попадают в область аномального рассеяния используемого излучения (см. гл. IV, конец § 2).

Сказанное означает, что дифракционная картина, даваемая любым кристаллом, всегда центросимметрична, независимо от того, содержится ли в действительности операция инверсии в точечной группе симметрии кристалла. Это общее правило называется законом центросимметричности рентгеновской оптики (закон Фриделя).

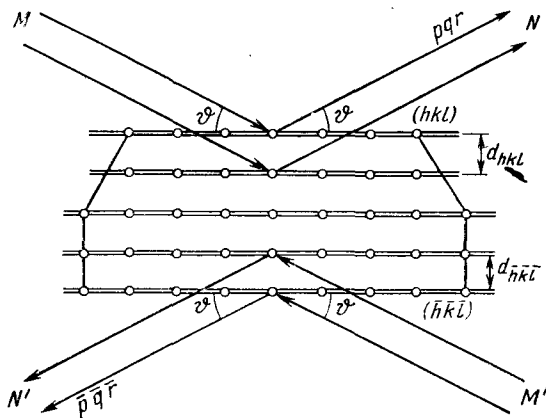


Рис. 36. Иллюстрация закона центросимметричности дифракционного эффекта

Таким образом, точечная группа определяется по симметрии рентгенограмм лишь с точностью до центра инверсии (и равнодействующих элементов симметрии). Например, кристаллы с симметрией 2 , m и $2/m$ дадут рентгенограммы с одинаковой симметрией $2/m$. Из 32 кристаллографических групп 11 содержат операцию инверсии. Следовательно, рентгенографически (по симметрии рентгенограмм) все точечные группы распределяются по 11 семействам — так называемым классам Лауэ*.

Определение пространственной группы симметрии. Правила погасания. В табл. 3 были приведены правила, определяющие значения индексов h , k и l в символах се-

* Закон Фриделя можно рассматривать как частный случай принципа Неймана; всякое физическое явление обладает определенной собственной симметрией, которая накладывается («умножается») на симметрию кристалла. В данном случае собственная симметрия рентгеновской оптики — операция инверсии.

рий узловых сеток в решетках разного типа: в примитивной решетке h, k, l — целые числа, не имеющие общего множителя; в непримитивных решетках соблюдаются дополнительные правила кратности. Поскольку порядок отражения n может быть любым целым числом, а дифракционные индексы p, q, r равны соответственно nh, nk и nl , то правила, установленные для h, k, l , легко преобразуются в правила, действующие в отношении индексов p, q, r . Эти правила приведены в последнем столбце табл. 3.

В литературе по рентгеноструктурному анализу дифракционные индексы принято обозначать теми же буквами h, k, l , что и индексы серий плоскостей. Поэтому в табл. 3 и далее в тексте обозначения pqr заменены на hkl [символ дифракционного луча hkl записывается без скобок в отличие от символа узловых сеток (hkl)].

Физический смысл правил, приведенных в табл. 3, поясняют рис. 15, *а* и *б*, изображающие две решетки с одинаковыми параметрами a, b, c ; одна из них примитивная; вторая — C -центрированная. Проведем в первой серию сеток (210) и установим кристалл так, чтобы он давал отражение первого порядка от этой серии, т. е. чтобы $2d_{210} \sin \theta = 1\lambda$. Это означает, что лучи, отраженные соседними плоскостями, имеют разность хода в одну длину волны.

Установим C -центрированный кристалл в то же положение. Поскольку аналогичные плоскости проходят в этой решетке вдвое гуще*, при такой ориентации кристалла разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями, составит только половину длины волны, т. е. эти лучи будут иметь противоположные фазы и взаимно погасят друг друга. То же, естественно, произойдет при ориентации, отвечающей отражению любого другого нечетного порядка от плоскостей (210). В C -центрированной решетке соответствующие лучи оказываются «погашенными». Таким образом, сформулированные выше ограничения в значениях индексов hkl можно интерпретировать как *правила погашения* (точнее, правила непогашения) лучей, дифрагированных решетками, имеющими дополнительные (центрирующие) трансляции.

* Их индексы уже не (210), а (420).

Аналогичное действие — погасание части дифракционных лучей — вызывают также те операции симметрии, которые содержат перенос в качестве одной из компонент операции. Имеются в виду скользящее отражение и винтовое вращение. Однако если понятие центрировки относится к решетке в целом, то понятие скользящего отражения относится лишь к определенной плоскости, а винтового вращении — к определенному направлению. Соответственно этому они вызывают погасания не среди отражений hkl общего типа, а лишь среди отражений определенного частного типа. Так, плоскости скользящего отражения, параллельные координатным плоскостям XY , XZ или YZ , вызывают пога-

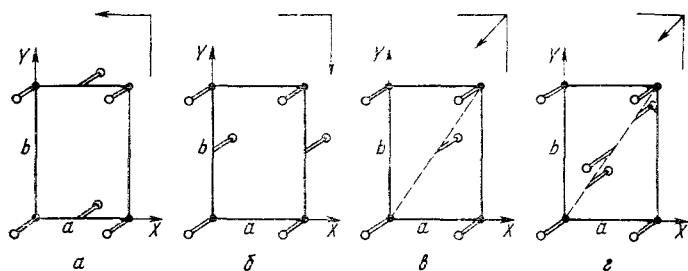


Рис. 37. Скользящие отражения, приводящие к погасаниям среди отражений типа $hk0$

сания лишь среди соответствующих «зональных» отражений: $hk0$, $h0l$ и $0kl$, а винтовые оси, параллельные координатным осям X , Y или Z , — лишь среди отражений типа $h00$, $0k0$ и $00l$ соответственно. Сам характер погасаний зависит от направления и величины трансляционного переноса. Так, например, плоскость скользящего отражения, параллельная плоскости XY , с переносом, равным $1/2$ полной трансляции (рис. 37), вызывает погасания среди отражений $hk0$ по следующим правилам.

Если скольжение направлено вдоль оси X (a -скольжение), сохраняются отражения $hk0$ лишь с $h=2n$ (рис. 37, a); если скольжение направлено вдоль оси Y (b -скольжение), сохраняются $hk0$ с $k=2n$ (рис. 37, $б$); если скольжение направлено вдоль диагонали XY (n -скольжение), сохраняются $hk0$ лишь с $h+k=2n$ (рис.

37, в)*. Если в последнем случае величина скольжения равна не $\frac{1}{2}$, а $\frac{1}{4}$ трансляции (d -скольжение), то сохраняются лишь отражения с $h+k=4n$ (рис. 37, г). Правила погасаний для плоскостей скользящего отражения, параллельных другим координатным плоскостям, естественно, аналогичны с соответствующей перестановкой индексов.

Характер погасаний, вызываемых присутствием винтовой оси, также зависит от величины переноса вдоль оси вращения. Пусть ось n -го порядка параллельна оси Z . При переносе, равном $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ трансляции c , присутствуют отражения $00l$ лишь с $l=2n, 3n, 4n, 6n$ соответственно.

Правила погасаний дают сведения о центрированности решетки и о присутствии плоскостей скользящего отражения и винтовых осей. При отсутствии регулярных погасаний сохраняется известная неопределенность: остается неясным, заменяется ли в рамках данного класса Лауэ скользящее отражение на зеркальное, а винтовой поворот на простой поворот, или таких операций вообще в кристалле нет.

Если, например, в классе Лауэ $2/m$ (точечные группы 2 , m или $2/m$) среди отражений hkl погасаний нет, среди $hk0$ присутствуют лишь отражения с $h=2n$, а среди $00l$ — лишь с $l=2n$, то пространственная группа определяется однозначно как $P2_1/a$ (примитивная решетка, плоскость скольжения, винтовая ось). Но если срабатывает только правило: среди $hk0$ $h=2n$, — то возможны как $P2/a$, так и Pa . Аналогично, если действует только правило: среди $00l$ $l=2n$, — то возможны группы $P2_1/m$ или $P2_1$. И, наконец, если нет никаких регулярных погасаний, то возможны три группы: $P2/m$, Pm и $P2$.

С учетом симметрии рентгенограмм возможны всего 122 различные комбинации правил погасания. Их называют дифракционными группами. В 61 из них простран-

* Легко проследить аналогию между случаем n -скольжения в плоскости XY (рис. 37, в) и C -центрированностью решетки. В проекции на плоскость XY атомы, связанные скользящим отражением, образуют мотив, центрированный по грани ячейки ab . Естественно, что они вызывают погасания по аналогичному правилу $h+k=2n$, но лишь среди отражений $hk0$, коль скоро речь идет только о проекции на плоскость XY . Это сопоставление позволяет понять, почему плоскости скользящего отражения вызывают погасания только среди отражений зонального типа (с одним нулевым индексом).

ственная группа определяется однозначно*, в остальных — сточностью до двух—четырёх возможных групп.

Дополнительные возможности для уточнения пространственной группы дает систематический анализ интенсивности дифракционных лучей. Суть дела в следующем. Понятно, что интенсивность любого дифракционного луча зависит от структуры кристалла и в принципе индивидуальна для каждого вещества. Однако статистическое распределение дифракционных лучей по их интенсивности, т. е. относительное количество дифракционных лучей $\Delta N/N_{\text{общ}}$ с интенсивностью в заданном интервале $\Delta I/I_{\text{max}}$, подчиняется некоторым общим закономерностям, которые не зависят от индивидуальности исследуемого вещества, но определяются его симметрией. В частности, это распределение различно для centrosymmetrichных и неcentrosymmetrichных кристаллов. Поэтому, анализируя статистическое распределение по интенсивности лучей, дифрагированных исследуемым кристаллом, можно судить, содержит ли его пространственная группа центры инверсии. К сожалению, этот критерий срабатывает не во всех случаях, так как разница в распределении отражений по интенсивности у centrosymmetrichных кристаллов не столь уж велика.

Если пространственная группа определяется неоднозначно, дальнейшее структурное исследование придется проводить, учитывая варианты, основанные на каждой из возможных групп симметрии.

* Включая сюда и энантиоморфные пары.

Глава IV

ВТОРОЙ ЭТАП АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАТ АТОМОВ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ КРИСТАЛЛА

Второй этап структурного анализа является основным: определение координат атомов в ячейке по интенсивности дифракционных лучей — задача несравненно более сложная и трудоемкая, чем нахождение параметров решетки и пространственной группы по геометрии дифракционной картины и законам погасаний. Прежде чем перейти к описанию способов решения этой задачи, требуется, во-первых, учесть различные побочные факторы, влияющие на интенсивность дифракционных лучей, во-вторых, найти формулы взаимосвязи между параметрами структуры и параметрами дифракционных лучей (их амплитудами и начальными фазами) и выяснить принципиальные возможности этих формул.

§ 1. Факторы, влияющие на интенсивность дифракционных лучей

Исследователя интересует зависимость интенсивности дифракционных лучей от координат атомов в элементарной ячейке кристалла. Но интенсивность луча зависит и от целого ряда других факторов и вторичных эффектов. На нее влияет характер поляризации рентгеновской волны (*поляризационный фактор P*), кинематическая схема прибора (*фактор Лорентца L*), степень поглощения рентгеновских лучей в кристалле (*адсорбционный фактор A*), степень совершенства кристалла (*первичная и вторичная экстинкции*), величина термодиффузного рассеяния (*фактор TDP*).

Первые два фактора (поляризационный и Лорентца) описываются вполне точными математическими соотношениями и всегда учитываются на стадии первичной обработки экспериментально измеренной интенсивности дифракционных лучей.

В частности, множитель $1/2(1 + \cos^2 \varphi)$ в соотношении (16) и есть, по существу, математическая формула

поляризационного фактора P для простейшего случая, когда вектор E первичного пучка может иметь любую ориентацию в плоскости, перпендикулярной направлению луча (неполяризованное излучение). Если, однако, первичный пучок монохроматизируется посредством дифракционного отражения от кристалла-монокроматора, то он становится частично поляризованным, и формула поляризационного фактора усложняется*.

Фактор Лорентца связан с тем обстоятельством, что и при фотографической, и при дифрактометрической регистрации дифракционных лучей мы измеряем не максимальную, а интегральную интенсивность луча (счетчик улавливает весь дифракционный пучок). А интегральная интенсивность зависит от того, насколько узок или насколько широк интервал углов $\Delta\mu$, $\Delta\nu$, $\Delta\tau$, $\Delta\rho$, $\Delta\omega$, в пределах которых кристалл находится еще в отражающем положении для заданного луча hkl .

Для разных отражений hkl эти интервалы различны и зависят от конкретной кинематической схемы прибора. В частности, для дифрактометров, схемы которых были показаны на рис. 34 и 35, *а, б, в, г*, математические формулы фактора Лорентца имеют разный вид**.

Поглощение лучей — частичная передача их энергии атомам — зависит от элементного состава кристалла, его объема и, что самое существенное, от его формы. В настоящее время разработаны достаточно совершенные методы учета этой зависимости. Поскольку, однако, точное описание формы ограненного кристалла встречает определенные трудности, предпочтительно произвести предварительную обработку кристалла — придать ему форму цилиндра или сферы. Поглощение в кристаллах цилиндрической или сферической формы учитывается и проще, и надежнее, чем в ограненных кристаллах***.

Та часть теории дифракции рентгеновских лучей, которая относится к анализу связи их интенсивности со структурой кристалла, покоится на представлении об идеально мозаичном строении кристалла (кинематическая теория интенсивности). Это представление предполагает, что кристалл построен из небольших идеальных блоков, имеющих несколько различную ориентацию в

* Подробнее см.: Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд-во МГУ, 1960, Т. II. С. 10—19.

** Подробнее см. там же. С. 101—106.

*** См. там же. С. 63—74.

пространстве. Блоки настолько малы, что можно пренебречь повторной дифракцией дифракционного луча в пределах одного и того же блока. С другой стороны, блоки разориентированы настолько, что в тот момент, когда один блок дифрагирует (находится в ориентации, отвечающей условиям Лауэ), соседние блоки в такой ориентации еще (или уже) не находятся, и поэтому повторной дифракции в пределах кристалла в целом тоже не происходит. Первое из этих двух допущений, как правило, оказывается правильным, и соответствующую поправку к расчетной амплитуде дифракционного луча, т. е. поправку на *первичную экстинкцию*, вводить не приходится. Однако второе допущение чаще всего оказывается не вполне правомерным, и экспериментатору приходится проводить соответствующую корректировку амплитуды дифракционных лучей, т. е. вводить поправку на *вторичную экстинкцию*. Не рассматривая эти поправки по существу, отметим лишь, что они важны только при прецизионных структурных исследованиях и вводятся, в отличие от поправки на поглощение, на заключительной стадии исследования при уточнении координат атомов*.

Термодиффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристалле влияет на интенсивность дифракционных лучей лишь незначительно, и при обычных (не прецизионных) структурных исследованиях его можно не учитывать.

Выше отмечалось (гл. II, § 2), что любая волна помимо ее направления и длины характеризуется амплитудой E и начальной фазой δ , причем интенсивность луча пропорциональна квадрату амплитуды волны. На одномерном примере было показано, что суммарный дифракционный эффект представляет собой наложение (интерференцию) волн, рассеянных отдельными атомами, и оба параметра дифракционной волны — $E_{\text{рез}}$ и $\delta_{\text{рез}}$ — зависят и от природы рассеивающих атомов, и от их взаимного расположения, т. е. относительных координат в элементарной ячейке. Наша главная задача заключается в том, чтобы найти математическую форму этой зависимости, т. е. представить $E_{\text{рез}}$ и $\delta_{\text{рез}}$ в функции рассеивающей способности атомов и их координат. Далее следует рассмотреть вопрос о возмож-

* Подробнее см. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Изд-во МГУ, 1960. Т. II. С. 74—78.

ности «обращения» этой зависимости, т. е. установления координат атомов по совокупности амплитуд и начальных фаз дифракционных лучей.

Начать, естественно, следует с общего закона интерференции волн, имеющих одинаковую длину волны и распространяющихся в одном и том же направлении.

§ 2. Структурная амплитуда и координаты атомов

Если в некотором направлении распространяется несколько независимых волн одной и той же периодичности, но различных по своим амплитудам E_j и начальным фазам δ_j , то в результате их интерференции возникает волна той же периодичности. Формула, позволяющая определить амплитуду и начальную фазу результирующей волны ($E_{\text{рез}}$ и $\delta_{\text{рез}}$), хорошо известна из оптики, теории переменных токов и других дисциплин, имеющих дело с волнами:

$$E_{\text{рез}} e^{i\delta_{\text{рез}}} = \sum_j E_j e^{i\delta_j}. \quad (23)$$

Комбинацию $Ee^{i\delta}$ часто называют *комплексной амплитудой*. Следовательно, общий закон интерференции можно сформулировать так: комплексная амплитуда результирующей волны равна сумме комплексных амплитуд налагающихся волн.

Применим формулу (23) к дифракционному лучу. Суммарная волна дифракционного луча складывается из волн, рассеянных каждой из элементарных ячеек кристалла, а последние, в свою очередь, из волн, рассеянных отдельными атомами ячейки. Волны, рассеиваемые в дифракционном направлении разными элементарными ячейками, согласно определению совпадают по фазе, поэтому

$$E_{\text{рез}} = QE_{\text{яч}}, \quad (24)$$

где Q — число ячеек в кристалле.

Атомы расположены в разных точках ячейки, и волны, рассеиваемые ими, не совпадают по фазе (не различаются по фазе на целое число периодов). В этом случае надо учесть различие как в рассеивающей способности атомов f_j , так и в их начальных фазах δ_j :

$$E_{\text{яч}} e^{i\delta_{\text{яч}}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\delta_j}, \quad (25)$$

где N — общее число атомов в элементарной ячейке.

Требуется лишь уточнить значения δ_j и f_j каждого атома.

1. Начальные фазы волн, рассеиваемых атомами, зависят от координат атомов. На рис. 38 представлена элементарная ячейка некоторого кристалла. В начале координат ячейки может и не быть никакого атома, однако луч, проведенный из M в N через начало координат O , служит основой для отсчета начальных фаз. Путь луча от M к N через некоторый j -й атом меньше пути этого реперного луча на величину $OB-CA$ или в векторной форме на $\mathbf{S}r_j - \mathbf{S}_0r_j = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0, \mathbf{r}_j)$, где $\mathbf{S}$ и $\mathbf{S}_0$ — единичные векторы. Составив пропорцию $(OB -$

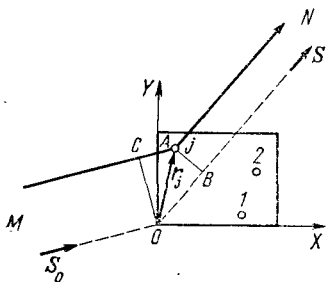


Рис. 38. Смещение по фазе волн, рассеянных разными атомами ячейки в дифракционном направлении

$-CA)/\lambda = \delta_j/2\pi$, получим для начальной фазы

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0, \mathbf{r}_j).$$

Или, в соответствии с интерференционным уравнением (21),

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r}_j). \quad (26)$$

Далее представим $\mathbf{H}_{hkl}$ в виде $ha^* + kb^* + lc^*$, а $\mathbf{r}_j$ по (2) в виде $x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$, где x_j, y_j, z_j — относительные координаты j -го атома. Учитывая, что масштабный множитель перехода от прямой к обратной решетке в интерференционном уравнении равен λ , получим окончательно

$$\delta_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (27)$$

2. Рассеивающая способность атома f_j зависит от его атомного номера, длины волны лучей λ и угла рассеяния φ . Характер этой зависимости показан на рис. 39. Постепенное уменьшение амплитуды с увеличением угла φ (равного 2θ) вызывается тем, что рентгеновские лучи рассеиваются электронным облаком атома, распределенным по пространству. Расхождение по фазе волн, рассеянных разными участками электронного облака,

возрастает с увеличением угла φ , что и приводит к снижению суммарной амплитуды. Это снижение происходит тем резче, чем меньше длина волны λ . При более строгом рассмотрении можно показать, что единым аргументом зависимости f от φ и λ может служить $\sin \vartheta / \lambda$.

Зависимость f от $\sin \vartheta / \lambda$ называется *функцией атомного рассеяния*. Эта зависимость известна для всех элементов с достаточной точностью и приводится в соответствующих справочниках. Отметим лишь, что амплитуду рассеяния атомом f принято выражать в так называемых *электронных единицах*.

За единицу принимается амплитуда рассеяния одним электроном в том же направлении. Величина f показывает, во сколько раз амплитуда рассеяния атомом больше, чем электроном. В электронных единицах, следовательно, выражается и амплитуда рассеяния кристаллом в целом*.

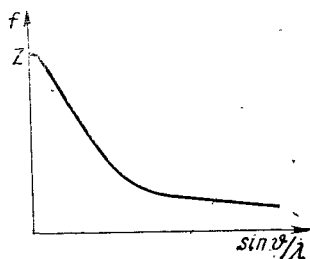


Рис. 39. Зависимость рассеивающей способности атомов f от угла ϑ и длины волны λ

Подставив табличные значения атомных амплитуд f_j и выраженные по (27) значения δ_j в формулу (25), получим комплексную величину

$$\sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)},$$

которую принято называть *структурной амплитудой*. Модуль этой комплексной величины представляет собой амплитуду суммарного дифракционного луча, выраженную в электронных единицах и рассчитанную на одну элементарную ячейку, а ее аргумент — начальную фазу суммарного дифракционного луча. Обозначается

* Кривая атомного рассеяния, представленная на рис. 39, не учитывает тепловых колебаний атомов. Такие колебания дополнительно размывают электронную плотность атома, что должно отразиться на кривой атомного рассеяния — увеличить скорость падения значения f с увеличением $\sin \vartheta / \lambda$. Следовательно, строго говоря, мы должны иметь дело с произведением ft , где t — поправка на тепловые колебания атомов, так называемый *температурный фактор*. Однако на начальной стадии расшифровки структуры этой поправкой можно пренебречь. К формуле, характеризующей температурный фактор, мы вернемся при обсуждении методов уточнения структуры (§ 10 этой главы).

структурная амплитуда как $F(hkl)$ или в развернутом виде $|F(hkl)|e^{i\varphi(hkl)}$, где $|F(hkl)|$ — амплитуда, $\varphi(hkl)$ — начальная фаза дифракционного луча *. Окончательная формула структурной амплитуды имеет следующий вид:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (28)$$

Это первая из двух основных формул структурного анализа; она выражает зависимость амплитуды и начальной фазы любого дифракционного луча от координат атомов в структуре и позволяет решать задачу, обратную поставленной перед исследователем: по известным координатам определять интенсивность дифракционных лучей. В сущности именно этой формулой (и только ею) приходилось пользоваться при анализе структуры методом проб и ошибок в первый период существования структурного анализа. Модель гипотетической структуры (координаты атомов) выводилась из косвенных соображений и проверялась по соответствию значений $|F(hkl)|^2$, рассчитанных по формуле (28), экспериментальным значениям интенсивности $I(hkl)_{\text{эксп}}$.

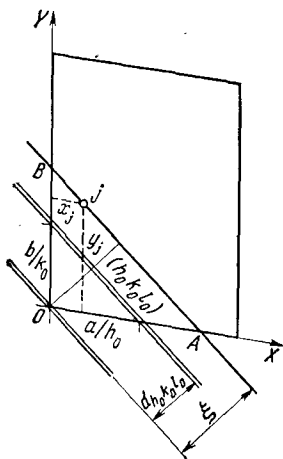


Рис. 40. К выводу зависимости начальной фазы луча, рассеянного атомом в дифракционном направлении от координат атома [взята серия плоскостей (230)]

Читателю, решившему опустить раздел, в котором вводится представление об обратной решетке (гл. I, § 3), можно предложить несколько иной вариант вывода соотношения (27).

На рис. 40 изображена элементарная ячейка и проведена ближайшая к началу координат узловая сетка серии плоскостей $h_0 k_0 l_0$. Отмечен j -й атом ячейки; через него проведена плоскость AB , параллельная узловой сетке. Межплоскостное расстояние узловых сеток равно $d_{h_0 k_0 l_0}$; расстояние плоскости AB от сетки, проходящей через начало координат, равно ξ . Разность фаз лучей, отра-

* Во избежание недоразумений подчеркнем смысловое различие между δ_j и $\varphi(hkl)$: δ_j — начальная фаза луча, рассеянного в дифракционном направлении атомами j -го сорта; $\varphi(hkl)$ — начальная фаза суммарного дифракционного луча hkl .

женных (в n -м порядке) от двух соседних узловых сеток, составляет $2\pi n$, а лучей, отраженных плоскостью AB и сеткой, проходящей через начало координат, δ . Отсюда вытекает

$$\frac{\delta}{2\pi n} = \frac{\xi}{d_{h_0 k_0 l_0}}. \quad (29)$$

Рассматриваемый j -й атом с координатами x_j, y_j, z_j лежит в плоскости AB . Следовательно, начальная фаза лучей, рассеянных этим атомом в дифракционном направлении hkl (с $h=nh_0, k=nk_0, l=nl_0$), равна той же величине δ :

$$\delta_j = 2\pi n \frac{\xi}{d_{h_0 k_0 l_0}}. \quad (30)$$

Остается найти отношение $\xi/d_{h_0 k_0 l_0}$. Для этого воспользуемся уравнением плоскости AB (уравнение плоскости в отрезках):

$$\frac{x'}{OA} + \frac{y'}{OB} + \frac{z'}{OC} = 1, \quad (31)$$

где OA, OB, OC — отрезки, отсекаемые плоскостью на координатных осях, x', y', z' — абсолютные (в $\text{\AA}$) координаты любой точки плоскости AB . Но из подобия треугольников на рис. 40 (или, точнее, из подобия пирамид в трехмерном пространстве) следует, что эти отрезки пропорциональны отрезкам, отсекаемым на тех же осях плоскостью (h_0, k_0, l_0) , т. е. величинам $a/h_0, b/k_0$ и c/l_0 соответственно:

$$\frac{OA}{a/h_0} = \frac{OB}{b/k_0} = \frac{OC}{c/l_0}.$$

С другой стороны, каждое из этих отношений должно быть равно и отношению высот двух треугольников (пирамид), т. е. $\xi/d_{h_0 k_0 l_0}$. Следовательно,

$$OA = \frac{\xi}{d_{h_0 k_0 l_0}} \frac{a}{h_0}; \quad OB = \frac{\xi}{d_{h_0 k_0 l_0}} \frac{b}{k_0}; \quad OC = \frac{\xi}{d_{h_0 k_0 l_0}} \frac{c}{l_0}.$$

Подставляя эти выражения в (31), получаем

$$h_0 \frac{x'}{a} + k_0 \frac{y'}{b} + l_0 \frac{z'}{c} = \frac{\xi}{d_{h_0 k_0 l_0}},$$

где x', y', z' — координаты любой точки плоскости AB , в том числе координаты j -го атома x'_j, y'_j, z'_j .

Перейдем к относительным координатам $x_j = x'_j/a, y_j = y'_j/b, z_j = z'_j/c$ и учтем, что $nh_0 = h, nk_0 = k, nl_0 = l$, где hkl — индексы рассматриваемого дифракционного луча. Получим $n\xi/d_{h_0 k_0 l_0} = hx_j + ky_j + lz_j$. Подставляя это соотношение в (30), приходим к формуле (27):

$$\delta_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j).$$

Отметим еще следующее. Структурная амплитуда отражения с индексами $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ дается формулой

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}.$$

Следовательно, $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F^*(hkl)$, где $F^*(hkl)$ обозначает величину, комплексно-сопряженную по отношению к $F(hkl)$. Иначе говоря,

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)}, \quad (32)$$

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = |F(hkl)| e^{-i\varphi(hkl)}.$$

Дифракционные лучи hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ имеют одинаковые амплитуды и противоположные фазы. Поскольку $I \sim |F|^2$, оба луча имеют одинаковую интенсивность. В этом и заключается одно из двух положений, содержащихся в законе Фриделя о центросимметричности рентгеновской оптики.

Как уже отмечалось, закон Фриделя нарушается, если рентгеновские лучи попадают в область аномального рассеяния атомами одного из (или ряда) элементов, входящих в состав кристалла. Эта область определяется близостью длины волны рентгеновских лучей к краю K - или L -полосы их поглощения элементом; если λ края полосы поглощения элементом несколько больше, чем λ лучей, то рассеяние лучей атомами этого элемента сопровождается небольшим изменением их начальной фазы. Этот дополнительный сдвиг по фазе отражается, естественно, и на результирующей амплитуде дифракционного луча.

Практически он учитывается заменой табличного значения атомной амплитуды атома f_j^0 на комплексную величину $f_j = f_j^0 e^{i\varphi_j}$, где φ_j — сдвиг по фазе, вызванный аномальным рассеянием. Поскольку φ_j мало, более удобна формула $f_j = (f_j^0 + \Delta f') + i\Delta f''$, где Δf_j и $\Delta f''_j$ — малые по величине поправки к исходной амплитуде f_j^0 . Как и f_j , эти поправки приводятся в специальных справочниках в виде таблиц в функции λ и Z_j .

Комплексные f_j заменяют вещественные f_j^0 в формуле структурной амплитуды (28). Так как сдвиг по фазе φ_j не зависит от индексов дифракционного луча и, в частности, не заменяется на обратную величину при переходе от hkl к $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, то включение поправки на аномальное рассеяние делает лучи с индексами hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ не вполне равноценными по интенсивности и, следовательно, нарушает закон центросимметричности рентгеновской оптики.

§ 3. Структурные амплитуды и распределение электронной плотности по ячейке

Электронная плотность любого атома распределена определенным образом по пространству. В формуле структурной амплитуды подразумевалось, что результат

рассеяния лучей различными точками каждого атома, взятого в отдельности, уже известен; он и дается в виде значений $f(\sin \theta / \lambda)$. Можно, однако, поступить и иначе: рассматривать элементарную ячейку кристалла как непрерывное распределение электронной плотности с максимумами-сгустками в центрах тяжести разных атомов. При таком подходе суммирование в формуле (28) следует заменить на интегрирование по ячейке, а f_j на амплитуду рассеяния электронной плотностью в бесконечно малом объеме dV . И так как амплитуда выражается в электронных единицах, ее величина равна просто $\rho(xyz)dV$, где $\rho(xyz)$ — электронная плотность в точке xyz . В результате получим

$$F(hkl) = \int_{V_0} \rho(xyz) e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dV \quad (33)$$

(интегрирование по объему элементарной ячейки V_0). Выражение (28) можно назвать алгебраической, а (33) — интегральной формой записи структурной амплитуды.

Формулы типа (33) обращаются с помощью преобразования Фурье. Если, например,

$$\begin{aligned} \text{то} \quad A(s) &= \int B(x) e^{i2\pi s x} dx, \\ B(x) &= \int A(s) e^{-i2\pi s x} ds \quad \text{или} \quad B(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} A(s) e^{-i2\pi s x} \end{aligned} \quad (34)$$

если $B(x)$ — периодическая функция. В данном случае речь о трехмерной периодической функции: распределение электронной плотности повторяется в каждой ячейке во всех трех измерениях. Поэтому преобразование Фурье здесь имеет вид тройного ряда Фурье:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi(hx + ky + lz)}. \quad (35)$$

Уравнение (35) — вторая основная формула структурного анализа. Она выражает зависимость электронной плотности в некоторой точке ячейки от совокупности структурных амплитуд лучей, дифрагированных кристаллом. Если известны структурные амплитуды всех отражений, то можно найти значение $\rho(xyz)$ в любой точке, а значит, и распределение плотности по ячейке, в том числе и положение всех макси-

мумов — центров тяжести электронных облаков атомов. Структурные амплитуды линейно связаны с атомными амплитудами [формула (28)], а последние убывают по мере увеличения $\sin \theta / \lambda$, а следовательно, и по мере увеличения индексов hkl . Поэтому сами $F(hkl)$, разные для разных отражений, в среднем также уменьшаются по величине по мере возрастания индексов. Это позволяет оборвать ряд Фурье на некоторых максимальных индексах без внесения существенных ошибок в результатах.

§ 4. Учет симметрии в формулах структурной амплитуды и электронной плотности

В формуле (28) суммирование охватывает все атомы элементарной ячейки, как симметрически независимые, так и связанные между собой операциями симметрии пространственной группы кристалла.

Разделив атомы по этому последнему признаку, можно переписать формулу (28) в виде

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/q} f_j \sum_{s=1}^q e^{i2\pi(hx_{js} + ky_{js} + lz_{js})}. \quad (36)$$

Внутреннее суммирование (по s) охватывает атомы

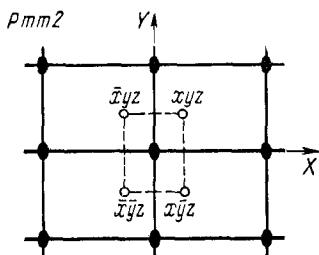


Рис. 41. Координаты симметрически связанных атомов в группе $Pmm2$

ячейки, связанные между собой операциями симметрии. Эта сумма может быть преобразована в более удобную форму заранее безотносительно к конкретным координатам атомов. Например, в пространственной группе $Pmm2$ (примитивная решетка с осью второго порядка вдоль оси Z и двумя плоскостями зеркального отражения по XZ и YZ , рис. 41)

симметрически связаны четверки атомов с координатами $x y z$, $\bar{x} \bar{y} z$, $\bar{x} y z$ и $x \bar{y} z$; внутреннее суммирование дает

$$q \cos 2\pi h x_j \cos 2\pi k y_j e^{i2\pi l z_j}, \quad (37)$$

где $q=4$, если атомы занимают общую четырехкратную позицию; $q=2$, если они расположены на плоскостях

зеркального отражения и $q=1$ при расположении атома на двойной оси.

Одновременно симметрия сокращает число отражений, для которых приходится производить расчеты, так как она уравнивает значения структурных амплитуд с одинаковыми по модулю и разными по знаку индексами. Так, из (37) следует, что в рассмотренном примере $F(hkl) = F(\bar{h}kl) = F(h\bar{k}l) = F(\bar{h}\bar{k}l)$.

Вызываемое симметрией выравнивание структурных амплитуд позволяет, в свою очередь, преобразовать формулу электронной плотности: сократить пределы суммирования, учтя заранее симметрически связанные $F(hkl)$. В рассматриваемом примере

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} q' F(hkl) \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky e^{-i2\pi lz}, \quad (38)$$

где $q'=4$, если $h \neq 0$ и $k \neq 0$; $q'=2$, если h или $k=0$ и $q'=1$, если $h=0$ и $k=0$.

Само собой разумеется, что расчет электронной плотности производится только для симметрически независимой части элементарной ячейки. В случае $Pmm2$ таковой является $1/4$ ячейки, заключенная в области от 0 до $1/2$ по x и по y ; от 0 до 1 по z .

Преобразованные формулы $F(hkl)$ и $\rho(xyz)$ и правила взаимосвязи между $F(hkl)$ приводятся в специальном справочнике «Международные таблицы для определения кристаллических структур»*.

В табл. 3 (гл. I, § 11) были приведены без доказательства правила, характеризующие численные значения индексов серий угловых сеток в центрированных решетках. На этой основе (при умножении индексов сеток на порядок отражения n) были получены правила погасаний дифракционных индексов для непримитивных решеток. Теперь, используя формулу структурной амплитуды, можно вывести эти правила погасаний из законов расположения атомов в центрированных решетках, а следовательно, действуя в обратном направлении, — и правила, характеризующие индексы узловых сеток.

Возьмем, например, решетку, центрированную по грани XY . Это означает, что все атомы ячейки связаны попарно соотношением x_j, y_j, z_j и $x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j$. Подставим это соотношение в формулу (36):

* International Tables for Crystallography. . Blrmingham: Kynoch Press, 1952—1962. V. I, II, III.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i\pi(h+k)}] = \\ = \sum_{j=2}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} [1 + e^{i\pi(h+k)}].$$

Если $h+k=2n$, то $1+e^{i\pi(h+k)}=2$, если $h+k=2n-1$, то $1+e^{i\pi(h+k)}=0$. Следовательно, все отражения hkl с $h+k$ нечетными имеют нулевую интенсивность, «погашены».

Аналогичным образом можно проверить и все другие правила погасаний, приведенные в табл. 3.

Можно установить и правила погасаний, вызываемых плоскостями скользящего отражения и винтовыми осями. Предположим, например, что плоскость n (диагонального скольжения) проходит по координатной плоскости XY . Атомы ячейки связаны попарно соотношением x_j, y_j, z_j и $x_j+1/2, y_j+1/2, \bar{z}_j$. Формула (36) тогда примет вид

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j)} [e^{i2\pi lz_j} + e^{i\pi(h+k) - i2\pi lz_j}]$$

или

$$F(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j)} \cos 2\pi lz_j, \text{ если } h+k=2n;$$

$$F(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j)} \sin 2\pi lz_j, \text{ если } h+k=2n-1.$$

В общем случае отражений hkl с ненулевым l $F(hkl)$ отлично от нуля независимо от четности или нечетности индексов. Но для отражений типа $hk0$ дело обстоит иначе: $\cos 0=1$, а $\sin 0=0$, и все отражения $hk0$ с $h+k=2n-1$ оказываются погашенными.

Допустим теперь, что по оси Z кристалла проходит винтовая ось 4_1 . В ячейке присутствуют четверки атомов $x_j, y_j, z_j; \bar{y}_j, x_j, z_j+1/4; \bar{x}_j, y_j, z_j+1/2; y_j, \bar{x}_j, z_j+3/4$. Эти соотношения таковы, что ожидать погасаний среди отражений hkl с ненулевыми индексами или с одним нулевым индексом не приходится. Возьмем, однако, лишь отражения $00l$. Здесь

$$F(00l) = \sum_{j=1}^{N/4} f_j e^{i2\pi z_j} \left[1 + e^{i\frac{\pi}{2}l} + e^{i\pi l} + e^{i\frac{3}{2}\pi l} \right].$$

При любых l , кроме кратных четырем, в квадратных скобках чередуются $+1, -1$ и $i, -i$. При $l=4n$ все четыре слагаемых равны $+1$ и $F(00l) \neq 0$.

§ 5. Проблема начальных фаз

На первый взгляд представляется, что формула (35) дает простое и окончательное решение структурной проблемы. В действительности дело обстоит значительно

но сложнее. Ведь структурные амплитуды $F(hkl)$, стоящие под знаком суммирования, равны $|F(hkl)|e^{i\varphi(hkl)}$, т. е. включают в себя не только амплитуды, но и начальные фазы дифракционных лучей. Развернутая формула электронной плотности имеет вид

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)} e^{-i2\pi(hx + ky + lz)} \quad (39)$$

или с учетом того, что $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F^*(hkl)$,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)]. \quad (40)$$

Амплитуды $|F(hkl)|$ легко определяются экспериментально, поскольку интенсивность луча пропорциональна квадрату амплитуды; но начальные фазы $\varphi(hkl)$ непосредственно экспериментально не определяются*. Поэтому данных для расчета электронной плотности по формуле (35) у исследователя, по крайней мере на первых стадиях анализа структуры, не имеется.

Проблема начальных фаз является центральной в структурном анализе. Все развитие методики рентгеноструктурного анализа, начатое в 1935 г. работой Паттерсона, в сущности и состояло в попытках отыскать способы решения или обхода этой проблемы. Такие способы и были найдены в виде различных вариантов «прямых» методов структурного анализа.

В этом разделе необходимо остановиться еще на одной важной детали — на различии в уровне трудностей, которые возникают при анализе centrosимметричных и неcentrosимметричных структур.

* Речь идет об обычном дифракционном эксперименте. Однако еще в 50-х годах было показано, что в принципе данные о начальных фазах дифракционных лучей можно извлечь из детального анализа так называемых одновременных отражений (см. гл. II, § 6 и 8). Правда, для этого необходима очень высокая угловая разрешающая способность измерения интенсивности при прохождении кристалла через отражающие положения, что требует внесения в дифрактометр существенных конструктивных изменений и, в частности, резкого уменьшения угловой расходимости первичного пучка. Технически такую возможность удалось реализовать лишь недавно. Но так или иначе она выводит рентгеноструктурный анализ на новый этап его развития — этап экспериментального определения не только абсолютных значений амплитуд дифракционных лучей, но и их начальных фаз.

Допустим, что пространственная группа содержит в качестве одной из операций симметрии инверсию. Начало координат ячейки можно выбрать в одном из центров инверсии. Тогда все центросимметрично связанные пары атомов будут иметь координаты x_j, y_j, z_j и $\bar{x}_j, \bar{y}_j, \bar{z}_j$. Формулу структурной амплитуды в этом случае можно преобразовать:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N/2} [f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}] = \\ = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j). \quad (41)$$

Структурная амплитуда любого отражения стала вещественной (положительной или отрицательной). По физическому смыслу это означает, что начальные фазы лучей, дифрагированных центросимметричными кристаллами, могут иметь только два значения: либо 0, либо π (поскольку $e^{i0} = +1$, а $e^{i\pi} = -1$). Соответственно этому преобразуется и формула электронной плотности:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l S(hkl) |F(hkl)| e^{-i2\pi(hx + ky + lz)}, \quad (42)$$

где $S(hkl)$ — знак структурной амплитуды, т. е. $+1$ или -1 .

Проблема начальных фаз в центросимметричном кристалле не снимается, так как из эксперимента не следует, какое из двух возможных значений фазы имеет каждый дифракционный луч. Она лишь превращается в проблему определения знаков структурных амплитуд. Многозначная неопределенность снижается до двужначной неопределенности в каждом отражении. Естественно, что такую проблему решать несколько проще, чем общую проблему начальных фаз.

§ 6. Общая схема второго этапа анализа структуры

Согласно формуле (28) структурные амплитуды всех отражений зависят от одних и тех же координатных параметров x_j, y_j, z_j . Это означает, что разные $F(hkl)$ как-то связаны между собой. Поскольку $F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)}$, должна существовать и определенная

взаимосвязь между амплитудами $|F(hkl)|$ и начальными фазами $\varphi(hkl)$ разных отражений.

В структурах средней сложности число независимых координатных параметров не превышает 150—200*, а общее число дифракционных лучей, даваемых таким кристаллам, достигает нескольких тысяч. Следовательно, число экспериментально определенных $|F(hkl)|$ значительно больше числа неизвестных x_j, y_j, z_j . Это обстоятельство создает возможность либо обойти проблему начальных фаз и определить координаты некоторой части атомов структуры без оценки $\varphi(hkl)$, либо решить проблему начальных фаз, т. е. определить значения $\varphi(hkl)$ [в centrosимметричном случае $S(hkl)$] некоторой части отражений. Алгоритмы, позволяющие это сделать, рассматриваются в § 7 и 8 этой главы. Пока же, забегаая вперед, допустим, что координаты нескольких атомов уже удалось определить (стрелка 1 на схеме). Обычно это те атомы соединения, которые имеют наибольшие атомные номера и соответственно наибольшие f_j . Такие атомы вносят наибольший вклад в структурные амплитуды согласно формуле (28)**.

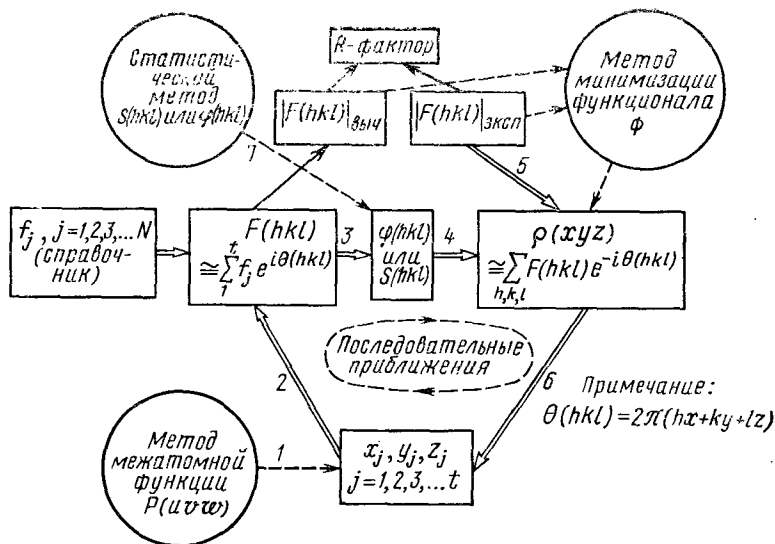
Используем координаты найденных t атомов и табличные значения их f_j для составления структурных амплитуд в первом, самом грубом приближении (стрелка 2):

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)} \cong \sum_{j=1}^t f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

(в суммировании не учитываются все атомы от $t+1$ до N). Из полученных $F(hkl)$ найдем лишь приближенные значения начальных фаз $\sim \varphi(hkl)$ (стрелка 3) и используем их вместе с экспериментальными $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$ (стрелки 4 и 5) для расчета обратной зависимости: распределения электронной плотности по дифракционным данным [уравнение (40)]. В полученном распределении обязаны выявиться все максимумы, отвечающие первым атомам, взятым за основу, но должны также проявиться и дополнительные максимумы, соответствующие некоторым другим (более легким) атомам (стрелка 6):

* Если порядок точечной группы кристалла равен q , а в элементарной ячейке имеется N атомов, занимающих общие позиции, то симметрически независимых атомов будет $n=N/q$, а число координатных параметров x_j, y_j, z_j , подлежащих определению в процессе анализа структуры, будет $3n$.

** Далее эти атомы будут называться «тяжелыми».



Поскольку при расчете использовались неточные значения $\varphi(hkl)$, распределение $\rho(x, y, z)$ не может еще содержать всех деталей. Но обогащение первоначального набора атомов позволяет повторить процедуру еще раз на основе большего числа атомов (см. схему). Процесс последовательных приближений может повторяться несколько раз, пока распределение $\rho(xyz)$ не выявит всех атомов элементарной ячейки.

В рассмотренной схеме исходным пунктом послужили координаты нескольких наиболее тяжелых атомов элементарной ячейки. Это лишь одна из возможностей. Другим исходным пунктом могут послужить знаки структурных амплитуд (а в нецентросимметричном случае грубо оцененные начальные фазы) некоторой части отражений (стрелка 7). Обычно удается определить знаки амплитуд, наибольших по абсолютной величине, т. е. вносящих наибольший вклад в формулу распределения электронной плотности. По этим отражениям, т. е. по их знакам и экспериментальным $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$, и строится распределение электронной плотности первого приближения, начинающее круговой процесс последовательных итераций.

Контролем правильности интерпретации новых деталей распределения плотности, выявляемых на каждом

витке процесса последовательных приближений, служит характер распределения $\rho(xyz)$: в нем должны постепенно исчезать «всплески» фона между максимумами и выявляться разумное размещение атомов. Дополнительным критерием служит постепенное сближение величин $|F(hkl)|_{\text{выч}}$ и значений $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$. Параметром, характеризующим это сближение, является так называемый R -фактор или *фактор расходимости*:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F(hkl)|_{\text{эксп}} - |F(hkl)|_{\text{выч}} \right|}{\sum_{hkl} |F(hkl)|_{\text{эксп}}} . \quad (43)$$

Фактор R должен уменьшаться по мере выявления координат атомов.

После нахождения всех атомов исследование вступает в новую стадию — уточнения координат атомов (и констант их тепловых колебаний), которая проводится на основе метода наименьших квадратов. Уточнение завершается анализом полученных результатов: определением формы координационных полиэдров атомов, межатомных расстояний и валентных углов.

Таким образом, второй этап структурного исследования обычно состоит из четырех стадий: 1) получение опорных данных (координат некоторых атомов или начальных фаз части отражений); 2) установление координат всех атомов в процессе последовательных приближений; 3) их уточнение методом наименьших квадратов; 4) интерпретация результатов.

Вторая стадия была только что описана. Остальные рассматриваются более детально далее. Важнейшей является, естественно, первая стадия — получение опорных данных.

В настоящее время получили наибольшее признание два различных по своей принципиальной основе метода получения опорных данных: 1) метод межатомной функции, или метод Паттерсона, используемый для определения координат опорных атомов; 2) статистический метод (связанный, в первую очередь, с именем В. Г. Захариазена и значительно усовершенствованный Дж. Карлем и Г. Хауптманом), используемый для определения начальных фаз (знаков) опорных отражений.

Так как расшифровка паттерсоновской функции не всегда оказывается вполне однозначной, в первом из этих подходов иногда сохраняются элементы метода проб и

ошибок. Поэтому термин «прямой метод» исторически закрепился за вторым подходом к задаче — за статистическим определением начальных фаз или знаков структурных амплитуд.

Помимо этих двух основных методов иногда применяется третий — метод минимизации структурного функционала типа R -фактора, предложенный советским математиком И. М. Гельфандом. Этот метод используется главным образом при анализе тех кристаллических структур, где форма молекулы (или по крайней мере основной ее части) известна заранее.

§ 7. Метод межатомной функции

Понятие о межатомной функции. В поисках метода, позволяющего исключить начальные фазы из соотношений, связывающих дифракционные данные со структурными параметрами, Паттерсон предложил воспользоваться математической функцией, известной под названием самосвертки *, т. е. интегралом типа

$$p(u) = \int f(x) f(x+u) dx. \quad (44)$$

В данном случае роль обрабатываемой функции выполняет электронная плотность. Под интегралом находится произведение электронных плотностей в двух точках ячейки $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}+\mathbf{u}$, разделенных вектором $\mathbf{u}$. Интегрирование производится по всей ячейке, т. е. при перемещении вектора $\mathbf{u}$ параллельно самому себе, так что его «начало» располагается последовательно во всех точках ячейки:

$$P(\mathbf{u}) = \int_{V_0} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}+\mathbf{u}) dV$$

или

$$P(uvw) = \int_{V_0} \rho(xyz) \rho(x+u, y+v, z+w) dV. \quad (45)$$

Результат, естественно, зависит от выбранного вектора $\mathbf{u}$.

Функция $P(\mathbf{u})$ называется *межатомной* или *паттерсоновской***.

* См.: Китайгородский А. И. Теория структурного анализа. — М., Изд-во АН СССР, 1957. С. 20.

** Идея А. Л. Паттерсона, опубликованная в 1935 г., представляла собой естественное развитие метода радиального распределения, разработанного на год раньше Б. Е. Уорреном применительно к жидкостям и стеклам.

Какие возможности открывает введение этой функции?

1. Расчет функции Паттерсона не требует знания начальных фаз отражений.

Действительно, представим $\rho(xyz)$ и $\rho(x+u, y+v, z+w)$ в виде рядов Фурье по (35):

$$P(uvw) = \frac{1}{V_0^2} \sum_{\substack{h'k'l' \\ -\infty}}^{\infty} \sum_{\substack{hkl \\ -\infty}}^{\infty} F(h'k'l') F(hkl) \times \\ \times e^{-i2\pi(hu+kv+lw)} \int_{V_0} e^{-i2\pi[(h+h')x+(k+k')y+(l+l')z]} dV.$$

Интегралы от периодических функций типа $\int e^{-i2\pi n\xi} d\xi$ по величине полного периода отличны от нуля только при условии, что целое число n равно нулю, т. е. в данном случае при условии, что $h' = -h$, $k' = -k$, $l' = -l$. При соблюдении этого условия результат интегрирования равен V_0 . С другой стороны, $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = F^*(hkl)$ (см. гл. IV, § 2) и, следовательно, $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})F^*(hkl) = |F(hkl)|^2$. В результате получим

$$P(uvw) = \frac{1}{V_0} \sum_{\substack{hkl \\ -\infty}}^{\infty} |F(hkl)|^2 e^{-i2\pi(hu+kv+lw)}. \quad (46)$$

Поскольку $|F(hkl)|^2$ — вещественные величины, $|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2$, а суммирование ведется от $-\infty$ до $+\infty$, то последнюю формулу можно также написать в виде*

$$P(uvw) = \frac{1}{V_0} \sum_{\substack{hkl \\ -\infty}}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu+kv+lw). \quad (47)$$

Правая часть — ряд Фурье, похожий на тот, которым определялась электронная плотность, но содержащий в качестве коэффициента не $F(hkl)$, а $|F(hkl)|^2$. Начальные фазы в полученный ряд не входят. Паттерсоновская функция зависит только от значений $|F(hkl)|^2_{\text{эксп}} \sim I_{\text{эксп}}$

* Если $A_n^2 = A_{-n}^2$, то $\sum_{-\infty}^{\infty} A_n^2 (\cos 2\pi nx - i \sin 2\pi nx) =$
 $= \sum_{-\infty}^{\infty} A_n^2 \cos 2\pi nx + 0$, так как $\sin 2\pi nx = -\sin 2\pi(-n)x$.

и, следовательно, может быть рассчитана по экспериментальным данным (для любого вектора $\mathbf{u}$).

2. Расчет функции Паттерсона позволяет выявить систему межатомных векторов в исследуемой структуре.

Рассмотрим предельный случай структуры, построенной из точечных атомов. На рис. 42, а изображена некоторая гипотетическая структура. Возьмем некоторый произвольный вектор $\mathbf{u}$ и рассчитаем $P(\mathbf{u})$. Результат будет равен нулю, поскольку при интегрировании (при перемещении вектора по ячейке) либо один, либо оба конца вектора будут находиться в точке с нулевой электронной плотностью. Функция $P(\mathbf{u})$ окажется отличной от нуля лишь в том случае, когда вектор $\mathbf{u}$ при перемещении соединит два атома структуры, т. е. если он будет межатомным вектором.

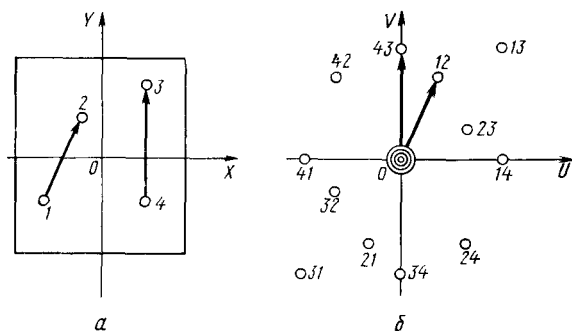


Рис. 42. Модельная структура из четырех атомов на ячейку (а) и соответствующая ей векторная система (б)

При таком условии

$$P(\mathbf{u}) = \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_i + \mathbf{u}_{ij}) + \Sigma 00.$$

Сказанное относится к межатомным векторам, связывающим любые пары атомов i и j структуры. Иначе говоря,

$$P(\mathbf{u}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_i + \mathbf{u}_{ij}), \quad (48)$$

где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i -го атома; $\mathbf{u}_{ij}$ — межатомный вектор, связывающий i -й и j -й атомы.

Паттерсоновскую функцию $P(\mathbf{u})$ в общем случае можно представить как функцию типа «плотности», распределенную в некотором трехмерном пространстве, где

роль координат играют компоненты вектора $\mathbf{u}$, т. е. u , v и w . Если структура построена из точечных атомов, то и в этом «паттерсоновском» пространстве выделяются лишь дискретные точки, расположенные в вершинах векера всех межатомных векторов, отложенных от общего начала координат (рис. 42, б).

Поскольку в кристаллах центры тяжести атомов расположены на достаточно больших расстояниях друг от друга [максимумы $\rho(\mathbf{r})$ хорошо разделяются], переход от точечных атомов к реальным не вызывает качественного изменения общей картины. Функция $P(\mathbf{u})$ становится, конечно, непрерывной. Но основное ее свойство остается неизменным: максимумы «плотности» $P(\mathbf{u})$ паттерсоновского пространства располагаются в концах векторов $\mathbf{u}_{ij}$, отложенных от общего начала координат.

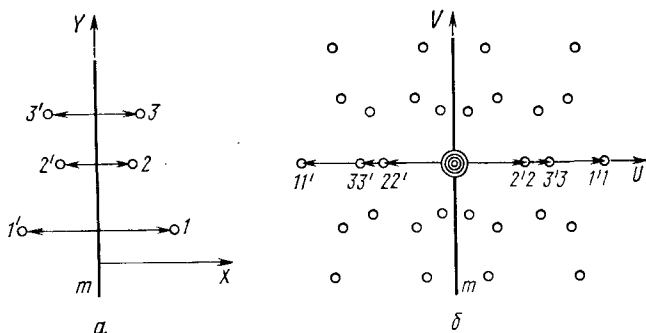


Рис. 43. Модельная структура с плоскостью зеркального отражения (а) и соответствующая ей векторная система (б)

Сказанное означает, что расчет $P(uvw)$ по формуле (47) позволяет в принципе найти систему межатомных векторов, соединяющих атомы исследуемого кристалла.

3. Паттерсоновская функция обладает рядом свойств, существенных для ее использования в процессе анализа структуры:

а) поскольку электронная плотность периодична с периодами a , b и c , аналогичной периодичностью обладает пространство межатомной функции;

б) симметрия структуры отражается (с некоторыми изменениями) в симметрии пространства межатомной функции. Важнейшее изменение заключается в добавлении центра инверсии в начале координат. Это вытекает из рис.

42 (атомы i и j связаны как вектором $\mathbf{u}_{ij}$, так и вектором $\mathbf{u}_{ji} = -\mathbf{u}_{ij}$), из формулы (45) (возможность замены переменных: $\mathbf{r}$ на $\mathbf{r} - \mathbf{u}$ без изменения результата) и, наконец, из формулы (46) (косинус — центросимметричная функция). Результат и не мог бы быть иным, поскольку по закону Фриделя дифракционный эффект центросимметричен, а паттерсоновская функция основана только на экспериментальных дифракционных данных;

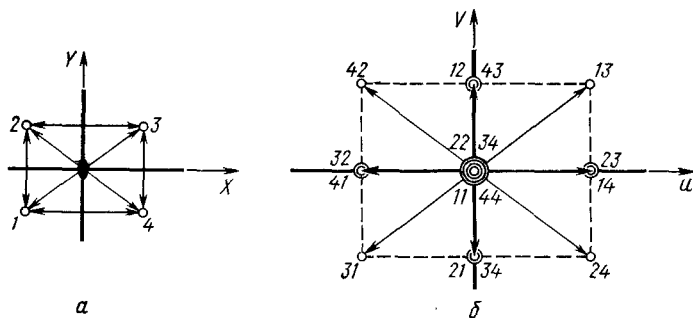


Рис. 44. Симметрически связанные атомы в группе $Pmm2$ (а) и соответствующее им расположение максимумов в паттерсоновском пространстве (б)

в) условия симметрии, действующие на атомы в кристалле, приводят к определенным закономерностям в ориентации межатомных векторов, а следовательно, и во взаимном расположении максимумов в паттерсоновском пространстве. Так, например, в присутствии плоскости зеркального отражения все атомы связаны попарно векторами, перпендикулярными этой плоскости ($11'$, $22'$, $33'$) (рис. 43, а). Будучи отложены от общего начала координат в паттерсоновском пространстве, эти векторы создают системы максимумов на оси, перпендикулярной плоскости отражения (рис. 43, б).

Аналогичным образом поворотные оси симметрии создают максимумы, расположенные в координатной плоскости паттерсоновского пространства, перпендикулярной оси симметрии. Определенные правила размещения максимумов вызываются и другими элементами симметрии.

Дополнительные закономерности возникают при сочетании нескольких элементов симметрии. Возьмем, например, кристалл с симметрией $Pmm2$ (примитивная решетка, две взаимно перпендикулярные плоскости зеркального отражения и ось второго порядка по линии их пересече-

ния). На рис. 44, а показаны четыре атома, связанные этими операциями симметрии; на рис. 44, б — взаимное расположение максимумов, отвечающим векторам, соединяющим эти атомы. Взаимосвязь в координатах u , v , w этих максимумов ясна из рис. 44, б*;

г) если в элементарной ячейке кристалла имеется N атомов, то в аналогичной ячейке пространства межатомной функции их должно быть $N(N-1)$ (каждый атом связан векторами u_{ij} с $N-1$ другими). Правда, некоторые из них могут налагаться друг на друга по условиям симметрии или из-за случайного совпадения векторов u_{ij} . Кроме того, каждый атом находится на нулевом расстоянии от самого себя, поэтому в начале координат пространства $P(u)$ налагается N максимумов;

д) мощность максимума межатомной функции пропорциональна произведению мощности максимумов электронной плотности той пары атомов, которую этот максимум отображает. В первом приближении можно считать, что высота максимума $P(u_{ij})$ пропорциональна $Z_i Z_j$, где Z — атомный номер;

е) можно показать, что максимумы $P(u)$ имеют более пологие (более размытые) склоны, чем максимумы $\rho(r)$.

Метод тяжелого атома. Из свойств, перечисленных в пунктах г, д, е, следует, что распределение межатомной функции может и не выявить всех деталей системы межатомных векторов. Более слабые максимумы, отвечающие парам легких атомов, тонут в склонах более мощных максимумов, соответствующих тяжелым атомам. Если же все атомы имеют примерно одинаковые атомные номера, система из $N(N-1)$ максимумов часто оказывается слишком запутанной для быстрого решения задачи. Поэтому метод межатомной функции чаще всего применяется при анализе структур, содержащих относительно небольшое число тяжелых атомов, легко выделяющихся на фоне легких, и используется прежде всего для установления координат именно этих атомов.

Опорой при таком анализе служит различие в мощности разных максимумов, свойства симметрии паттерновского пространства и связанные с симметрией закономерности размещения максимумов (см. пункт в).

Например, в случае кристалла с симметрией $Pmm2$

* Подробнее см.: Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., Изд-во МГУ, 1960. Т. II. С. 439—444.

система мощных максимумов, расположенных по мотиву, изображенному на рис. 44, б, сразу же определяет координаты четверки тяжелых атомов: $x = \pm u/2$; $y = \pm v/2$. (Аналогичные зависимости легко вывести и для других случаев симметрии.) После определения координат тяжелых атомов (одного или нескольких сортов) исследование проводится по описанной в § 6 схеме кругооборота между формулами $F(hkl)$ и $\rho(xyz)$.

Такой способ решения структурной задачи обычно называется *методом тяжелого атома*.

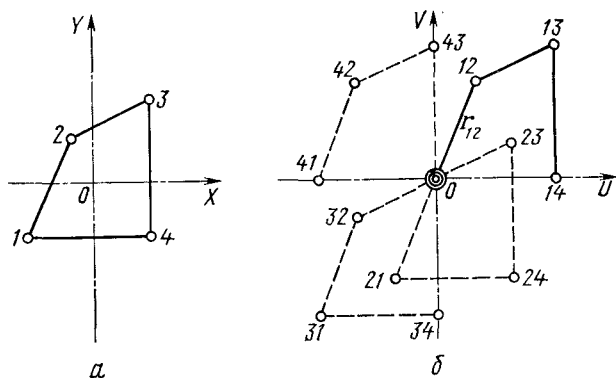


Рис. 45. Контур, охватывающий четыре атома модельной структуры (а); построение системы максимумов паттерсоновской функции смещениями контура (б)

Суперпозиционный метод. В принципе распределение межатомной функции можно использовать для значительно более глубокого анализа атомного расположения. И хотя восстановление общей картины $\rho(\mathbf{r})$ по $P(\mathbf{u})$ в общем случае представляет собой довольно сложную задачу, ряд практических приемов такого восстановления («деконволюции» паттерсоновского распределения) уже разработан.

Общую основу этих приемов можно установить, если несколько видоизменить процедуру построения паттерсоновского распределения по распределению электронной плотности. Вернемся к модели элементарной ячейки с точечными атомами (см. рис. 42) и соответственно к паттерсоновскому пространству с дискретными точками-максимумами. Переход от первой ко второму нагляднее всего представить как перенос жесткого контура, связывающего все атомы ячейки (рис. 45, а), в паттерсонов-

ское пространство при последовательном совмещении с началом координат каждого из атомов структуры. Поместив в начало координат, например, вершину *I* контура (т. е. атом *I*), найдем положение всех максимумов, расположенных в концах векторов r_{12} , r_{13} , r_{14} , ... (рис. 45, б). В соответствии с формулой (48) мощности этих максимумов должны составить $\rho_1\rho_2$, $\rho_1\rho_3$, $\rho_1\rho_4$, ... Это означает, что их следует взять пропорциональными электронным плотностям соответствующих атомов (2, 3, 4, ...) с коэффициентом пропорциональности, равным плотности первого атома ρ_1 . Поместив таким же образом в начало координат вершину 2 контура, получим максимумы 21, 23, 24, ... Им следует приписать мощность, пропорциональную соответственно ρ_1 , ρ_3 , ρ_4 , ... при коэффициенте пропорциональности ρ_2 . Последовательным перемещением в начало координат всех вершин контура можно получить все максимумы паттерсоновского пространства. Иначе говоря, паттерсоновское распределение можно представить как суперпозицию всех возможных смещений структуры с коэффициентами пропорциональности, равными плотности в точке, помещенной в начало координат *.

Спрашивается, можно ли решить обратную задачу: восстановить по суперпозиционной картине модель самой структуры? Оказывается, можно. Общее доказательство этого положения потребовало бы довольно много места **.

Гораздо проще показать на модельном примере, как эта задача решается. Изготовим три копии рис. 42, б, т. е. три копии паттерсоновского пространства с точечными максимумами, и вложим их друг в друга так, чтобы все максимумы совпали. Это будет исходным положением (рис. 46, а) (максимумы копии *I* изображены кружками; копии *II* — вертикальными штрихами; копии *III* — горизонтальными штрихами). Сместим теперь начало координат второй и третьей копий в один из максимумов первой копии, например, в пик А, как показано на рис. 46, б (вектор перемещений r_A). Часть максимумов копий *II* и *III* снова наложилась на пики копии *I*. Рассмотрим только наложенные максимумы. Нетрудно видеть, что они содержат в себе контур искомой структуры плюс его ин-

* Как видно из выражения (45), эта формулировка сохраняет силу и при переходе к непрерывному распределению электронной плотности.

** **Порай-Кошиц М. А.** Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., Изд-во МГУ, 1960. Т. II. С. 481 и сл.

версированное изображение (точка инверсии находится в середине вектора перемещения $\mathbf{r}_A$). Сместим теперь начало координат последней третьей копии в один из вы-

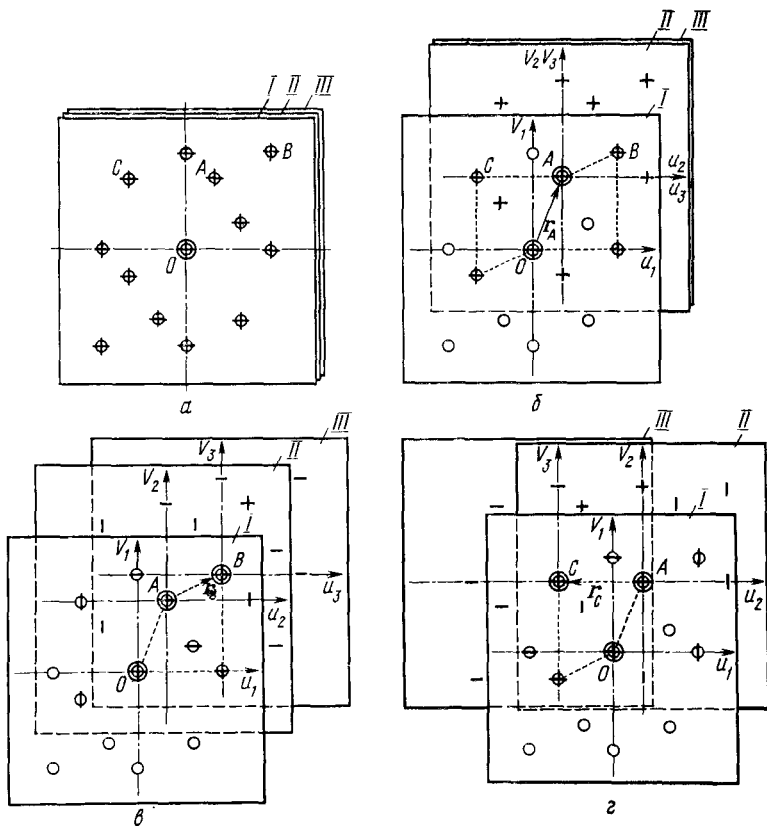


Рис. 46. Общий метод выделения структуры из паттерсоновской функции:

a — три копии паттерсоновской функции, вложенные друг в друга с совпадением начал их координат; *б* — смещенные копии II и III в максимум *A*; *в* — смещение копии III в максимум *B*; *г* — смещение копии III в максимум *C*

деленных уже максимумов, например в пик *B*. Результат показан на рис. 46, *в*. Оставшиеся вложенными друг в друга пики всех трех копий воспроизводят исходный контур без каких-либо добавлений или пропусков.

Заметим, что если бы последнее смещение копии III было выполнено не в точку *B*, а, скажем, в точку *C*, то

тройное наложение выделило бы не исходную, а инверсированную структуру (рис. 46, з). Но так или иначе задача восстановления структурной модели была бы решена независимо от того, какой из пиков, выделенных при первом смещении, взять за основу для второго смещения копий.

Описанная схема выделения структурного контура лежит в основе так называемых *суперпозиционных методов* решения структурной задачи.

До сих пор рассматривалась модель структуры, построенной из точечных атомов. Реально же приходится иметь дело с электронной плотностью, распределенной непрерывно по элементарной ячейке и соответственно с функцией $P(\mathbf{u})$, непрерывной в паттерсоновском пространстве. Необходимо, следовательно, найти такой оператор, который был бы адекватен той процедуре, которая была проведена при наложении трех копий $P(\mathbf{u})$ со сдвигом, а именно, уничтожению всех несовпавших максимумов и сохранению всех совпавших по положению. Такая математическая функция, в точности отвечающая переходу от $P(\mathbf{u})$ к $\rho(\mathbf{r})$ при суперпозиции, пока еще не найдена. Одна из лучших приближенных операций, отвечающих такому переходу, заключается в минимизации плотности $P(\mathbf{u})$. Это понятие предполагает сохранение в каждой точке пространства наименьшего из трех наложенных значений межатомной функции:

$$M(\mathbf{r}) = \min \{P(\mathbf{u}), P(\mathbf{u} + \mathbf{u}_A), P(\mathbf{u} + \mathbf{u}_B)\}. \quad (49)$$

Если в данной точке любая из трех паттерсоновских копий имеет малое (фоновое) значение, то в $M(\mathbf{r})$ -функции сохранится лишь эта фоновая величина. Но если все три копии в данной точке дают повышенное значение межатомной функции (подъемы к максимумам), то сохранится наименьшее из всех, но тоже повышенное значение. При совпадении трех пиков сохранится наименьший по высоте максимум. В результате распределения $M(\mathbf{r})$ окажется грубым воспроизведением распределения электронной плотности по ячейке*:

$$M(\mathbf{r}) \cong \rho(\mathbf{r}). \quad (50)$$

Полученное «минимизованное» распределение $M(\mathbf{r})$ можно подвергнуть визуальному кристаллохимическому анализу — постараться выявить в нем черты структуры, удов-

* Более строгое доказательство соотношения (50) можно найти в кн.: **Порай-Кошиц М. А.** Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., Изд-во МГУ, 1960. Т. II. С. 488.

летворяющие обычным кристаллохимическим требованиям, опираясь на число атомов в элементарной ячейке, их относительные и абсолютные веса, допустимые межатомные расстояния и т. п. Такой анализ может выполнять и вычислительная машина.

Однако автоматизация процесса решения структурной задачи может быть проведена и иначе. Коль скоро $M(\mathbf{r})$ приближенно передает распределение $\rho(\mathbf{r})$, можно использовать интегральную формулу (33), подставив в нее $M(\mathbf{r})$ вместо $\rho(\mathbf{r})$, и рассчитать знаки (или начальные фазы) всех отражений*, начав тем самым кругооборот между формулами (35) и (28).

Паттерсоновский поиск позиции известного фрагмента структуры. В последние годы суперпозиционный метод решения структуры был усовершенствован и дополнен рядом вспомогательных процедур.

На одной из таких вспомогательных процедур стоит остановиться несколько подробнее, так как она предусматривает использование априорных стереохимических данных, от чего, в принципе, у нас нет никаких оснований отказываться.

Речь идет о расшифровке паттерсоновского распределения $P(uvw)$ с помощью фрагмента структуры (молекулы, комплекса), строение которого известно заранее из химических данных. Требуется найти такое расположение этого фрагмента в элементарной ячейке, которое наилучшим образом согласовывалось бы с реальным размещением максимумов (точнее говоря, части максимумов) в распределении $P(uvw)$. Отсюда название методики — паттерсоновский поиск позиции фрагмента.

Требуется выяснить как ориентацию фрагмента относительно кристаллографических осей (три эйлеровых угла), так и величину и направление смещения его из начала координат ячейки (три компоненты переноса).

Первая из этих задач решается анализом $P(uvw)$ в области, непосредственно окружающей начало координат; радиус области должен быть немного больше самого длинного межатомного вектора в рассматриваемом фрагменте. «Звезда» из межатомных векторов фрагмента, отложенных от общего начала координат с «весами» $q_k = Z_i Z_j$ на наружных концах векторов, помещается в точку O паттерсоновского пространства в некоторой произвольной исходной ориентации и размножается элементами симметрии. Ориентация фрагмента последовательно меняется с заранее определенным шагом по каждому из углов, и для каждой ориентации по определенному критерию производится сопоставление значений q_k и значений паттерсоновской функции $P_k(uvw)$ в точках, отвечающих концам лучей «звезды». Критерии сопоставления и отбора наилучшей или нескольких наилучших ориентаций могут быть разными, и останавливаться на этом мы не будем.

После выбора наиболее вероятной (вероятных) ориентаций оператор (реально — вычислительная машина!) приступает к решению второй задачи — поиску наилучшего положения фрагмента в

* Симонов В. И., Щедрин Б. М. — Кристаллография. 1961. 6. № 3, 363.

ячейке. Фрагмент структуры с заданной ориентацией помещается своим «ведущим» атомом в некоторое исходное положение и размножается всеми операциями симметрии структуры. Но теперь нас интересуют лишь векторы, связывающие размноженные фрагменты друг с другом. Каждому положению фрагмента отвечает своя «звезда» межфрагментных векторов с весами $q_k = Z_i Z_j$ на концах ее лучей. Для каждого положения производится сопоставление весов q_k и значений $P_k(uvw)$ в соответствующих точках паттерсоновского пространства.

Поиск упрощается тем обстоятельством, что расстояния между атомами симметрически связанных фрагментов должны быть не меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов. Поэтому все звезды, содержащие хотя бы один луч, не удовлетворяющий этому требованию, сразу же отбраковываются.

Несмотря на это упрощение, вторая (трансляционная) часть процедуры паттерсоновского поиска остается значительно более трудоемкой, чем первая, и чаще не приводит к желаемому результату.

§ 8. Статистический (прямой) метод определения начальных фаз

Как уже упоминалось, структурные амплитуды разных отражений должны быть как-то связаны друг с другом, поскольку все они зависят от одних и тех же координатных параметров атомов. Это положение можно выразить и нагляднее.

В соответствии с формулой (40)

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)]$$

распределение электронной плотности в кристалле можно представить как совокупность плоских косинусоидальных волн плотности, имеющих разную амплитуду $|F(hkl)|$, разное направление в пространстве и разную периодичность. Направление и периодичность каждой из них определяется аргументом

$$2\pi(hx + ky + lz) = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r}), \text{ т. е. каждая волна плотности } hkl \text{ ориенти-}$$

рована перпендикулярно серии узловых сеток (hkl) и имеет периодичность, равную d_{hkl} (рис. 47). Начальная фаза $\varphi(hkl)$ определяет сдвиг Δ ближайшего гребня волны по отношению к началу координат.

Любая структура должна удовлетворять двум общим условиям: в распределении электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, во-первых, не должно быть отрицательных значений ρ , во-вторых, должно присутствовать конечное число приблизительно сферически симметричных максимумов. Вы-

полнение этих требований, естественно, накладывает определенные ограничения как на амплитуды волн плотности $|F(hkl)|$, так и на их сдвиги $\varphi(hkl)$. Даже при одном и том же наборе амплитудных значений волн плотности произвольное варьирование их фазовых смещений

лишит распределение $\rho(\mathbf{r})$ физического смысла: неизбежно появятся области $\rho(\mathbf{r}) < 0$ и произойдет размазывание максимумов плотности, отвечающих атомам.

Именно на основе двух сформулированных условий в 1952 г. Д. Сейр вывел наиболее общее уравнение, связывающее вместе тройные произведения структурных амплитуд всех отражений, а В. Г. Захариазен сформулировал статистически вероятное соотношение между знаками структурных амплитуд троек отражений от

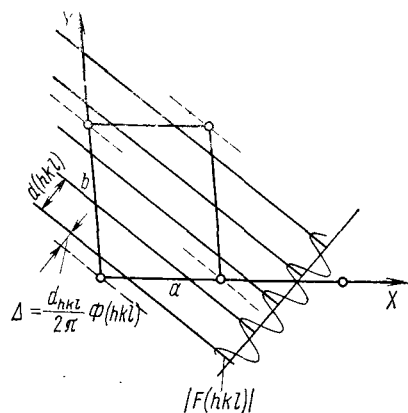


Рис. 47. Волна плотности

$|F(hkl)| \cos[2\pi(hx+ky+lz) - \Phi(hkl)]$; сдвиг гребня волны Δ определяется отношением $\Delta: d_{hkl} = \Phi(hkl): 2\pi$ (на рисунке показана волна с индексами 230)

центросимметричного кристалла и продемонстрировал путь практического применения этого соотношения к анализу структур.

В последующие годы главным образом работами В. Кокрена, М. Вульфсона, А. И. Китайгородского, Дж. Карля и Г. Хауптмана была развита более строгая теория статистических соотношений между структурными амплитудами, охватывающих не только тройки, но и большее число отражений. Последовательное изложение всех аспектов этой теории, включающей несколько разных подходов, потребовало бы введения многих новых понятий и трудоемких математических выкладок, что невозможно сделать в рамках этой книги*. Поэтому мы ограничимся анализом только самого простого случая тройных произведений амплитуд и лишь вскользь упо-

* Для подробного ознакомления можно рекомендовать сборник статей под ред. М. Ледда и Р. Палмера «Прямые методы в рентгеновской кристаллографии». М., Мир, 1983.

мянем о произведениях, охватывающих большее число амплитуд, в частности о четверных произведениях.

Автор все же обращает внимание читателя на то, что весь материал, связанный с проблемой прямого определения начальных фаз, требует обращения к концепциям совсем иного плана, чем те, которые рассматривались выше, и поэтому не может быть изложен столь же компактно и прямолинейно. Учитывая, однако, что в современном РСА прямые методы определения начальных фаз отражений становятся главным инструментом расшифровки структур, представляется целесообразным изложить этот раздел несколько подробнее, чем остальные. В нем будут рассмотрены перечисленные ниже вопросы.

1. Наглядный (но нестрогий) вывод основного фазового соотношения для замкнутой системы из трех (а также четырех) отражений в нецентросимметричной структуре и аналогичного соотношения между знаками структурных амплитуд троек отражений в центросимметричном случае.

2. Более строгий вывод того же фазового соотношения для системы из трех отражений на основе общего равенства Сейра.

3. Общие положения статистики тройных (а также четверных) произведений структурных амплитуд, позволяющие оценить вероятность выполнения фазовых соотношений, упомянутых в п. 1.

4. Практические приемы расшифровки структур на основе фазовых соотношений.

Взаимосвязь между начальными фазами. Фазовые инварианты. Вполне понятно, что начальные фазы отражений зависят от выбора начала координат. Если начало сместить на вектор $\mathbf{r}_0 = x_0\mathbf{a} + y_0\mathbf{b} + z_0\mathbf{c}$, то радиус-векторы всех атомов элементарной ячейки изменятся на ту же величину и вместо $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ будут иметь значения $\mathbf{r}_j' = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0$. Начальная фаза луча, рассеянного в направлении hkl любым j -м атомом, равная, согласно (26),

$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r}_j)$, тоже изменится на одну и ту же величину

$\Delta\delta_j = \Delta\delta - \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r}_0)$, а значит, на ту же величину изменится и начальная фаза суммарного дифракционного луча hkl :

$$\Delta\varphi(hkl) = -\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r}_0) = -2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0)$$

[см. формулу (25)]. Таким образом, смещение начала координат в точку $x_0y_0z_0$ приводит к изменению начальной фазы каждого дифракционного луча на $-2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0)$.

Существуют, однако, такие комбинации начальных фаз, которые не зависят от выбора начала координат. Их называют *фазовыми инвариантами*. К числу таких инвариантов относятся, в частности, суммы начальных

фаз $\Phi^{(n)} = \sum_{i=1}^n \varphi(h_i k_i l_i)$ замкнутой системы отражений,

т. е. совокупности n отражений, удовлетворяющих условиям $h_1 + h_2 + \dots + h_n = 0$, $k_1 + k_2 + \dots + k_n = 0$, $l_1 + l_2 + \dots + l_n = 0$, или, иначе говоря, условию

$$\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1} + \mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2} + \dots + \mathbf{H}_{h_n k_n l_n} = 0. \quad (51)$$

Действительно, при переносе начала координат на вектор $\mathbf{r}_0$ сумма $\Phi^{(n)}$ должна измениться на

$$\begin{aligned} \Delta\Phi^{(n)} &= \Delta\varphi(h_1 k_1 l_1) + \Delta\varphi(h_2 k_2 l_2) + \dots + \Delta\varphi(h_n k_n l_n) = \\ &= -\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1} + \mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2} + \dots + \mathbf{H}_{h_n k_n l_n}, \mathbf{r}_0) \end{aligned}$$

и в силу условия замкнутости системы обратных векторов $\Delta\Phi^{(n)} = 0$.

Из n взятых отражений $n-1$ независимы, а индексы n -го определяются условиями (51).

Для краткости введем условные обозначения:

$$\begin{aligned} h_i, k_i, l_i &\equiv H_i; \quad h_j, k_j, l_j \equiv H_j, \quad h_i + h_j; \quad k_i + k_j, \\ l_i + l_j &\equiv H_i + H_j. \end{aligned}$$

Практически наиболее существенны тройные и четверные варианты:

$$\Phi^{(3)} = \varphi(H_1) + \varphi(H_2) + \varphi(H_3), \quad \text{где } H_1 + H_2 + H_3 = 0$$

и

$$\Phi^{(4)} = \varphi(H_1) + \varphi(H_2) + \varphi(H_3) + \varphi(H_4),$$

$$\text{где } H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0.$$

Значения фазовых инвариантов $\Phi^{(3)}$ и $\Phi^{(4)}$ для сильных отражений. Предположим, что все отражения H_1 , H_2 и H_3 , входящие в замкнутую совокупность, имеют большие по модулю амплитуды $|F(H_1)|$, $|F(H_2)|$ и

$|F(H_3)|$ (далее такие отражения мы будем называть «сильными»). Вероятнее всего, большие значения амплитуд определяются тем, что какие-то атомы структуры, скорее всего тяжелые, располагаются вблизи общих (или почти общих) точек пересечения волн плотности, отвечающих этим трем отражениям. На рис. 48, *a* выделены волны $h_1 k_1 l_1$ и $h_2 k_2 l_2$: гребни изображены сплошными линиями, впадины — пунктирными. Их точки пересечения выделяют максимум плотности *A* и отрицательные ми-

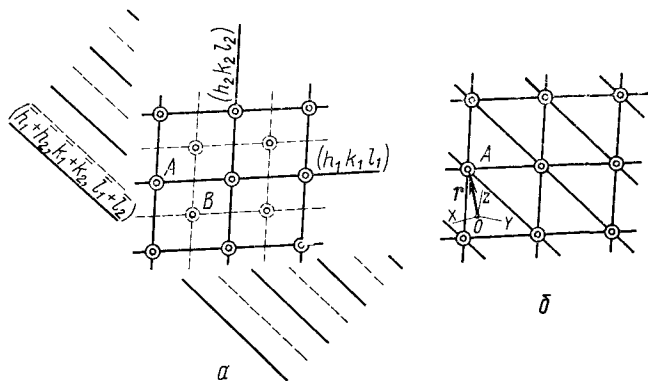


Рис. 48. Схема пересечения гребней и впадин волн плотности, отвечающих замкнутой системе из трех сильных отражений:

a — волны плотности $h_1 k_1 l_1$ и $h_2 k_2 l_2$; *б* — волны плотностей $h_3 = \bar{h}_1 + \bar{h}_2$; $k_3 = \bar{k}_1 + \bar{k}_2$; $l_3 = \bar{l}_1 + \bar{l}_2$

нимумы *B*. Теперь учтем волну плотности с индексами $-(h_1 + h_2)$, $-(k_1 + k_2)$, $-(l_1 + l_2)$. По своей ориентации она является «диагональной» по отношению к «сетке», создаваемой первыми двумя, и имеет периодичность, согласующуюся с периодичностью диагоналей этой сетки*.

* Это положение с очевидностью справедливо для комбинации из серий плоскостей (100), (010) и $(\bar{1}\bar{1}0)$. В обратной решетке вектор $\mathbf{H}_{\bar{1}\bar{1}0}$ есть взятая с обратным знаком сумма векторов $\mathbf{H}_{100}$ и $\mathbf{H}_{010}$. Но аналогичным образом и вектор $\mathbf{H}_{\bar{h}_1 + \bar{h}_2, \bar{k}_1 + \bar{k}_2, \bar{l}_1 + \bar{l}_2} = -(\bar{h}_1 + \bar{h}_2)\mathbf{a}^* - (\bar{k}_1 + \bar{k}_2)\mathbf{b}^* - (\bar{l}_1 + \bar{l}_2)\mathbf{c}^*$ есть сумма векторов $\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1}$ и $\mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2}$ с обратным знаком). Следовательно, и в прямой решетке ситуация с плоскостями $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ и $(\bar{h}_1 + \bar{h}_2, \bar{k}_1 + \bar{k}_2, \bar{l}_1 + \bar{l}_2)$ должна быть такой же, как с плоскостями (100), (010) и $(\bar{1}\bar{1}0)$: серия плоскостей $(\bar{h}_1 + \bar{h}_2, \bar{k}_1 + \bar{k}_2, \bar{l}_1 + \bar{l}_2)$ должна быть диагональной по отношению к «сетке», выделяемой пересечениями плоскостей $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$ с периодичностью, соответствующей соотношению между длинами векторов.

Если эта волна также отвечает сильному отражению, то и она должна быть сдвинута по фазе так, чтобы гребни проходили через точки пересечения (или вблизи точек пересечения) гребней волн $h_1 k_1 l_1$ и $h_2 k_2 l_2$ (рис. 48, б); это не только усилит максимумы A , но и ослабит ложные минимумы в точках B [первое требование к электронной плотности, $\rho(r_0) \geq 0$].

Как такое взаимное расположение гребней трех волн скажется на инварианте $\Phi^{(3)}$?

Пусть ближайшая к началу координат точка пересечения гребней A определяется радиус-вектором $\mathbf{r}_A$ с координатами x_A, y_A, z_A . Тогда начальная фаза отражения $h_1 k_1 l_1$ может быть представлена как

$$\varphi(h_1 k_1 l_1) = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1}, \mathbf{r}_A) = 2\pi (h_1 x_A + k_1 y_A + l_1 z_A).$$

Аналогичный вид имеют и начальные фазы двух других отражений, а следовательно, их сумма равна

$$\Phi^{(3)} = 2\pi [(h_1 + h_2 + h_3) x_A + (k_1 + k_2 + k_3) y_A + (l_1 + l_2 + l_3) z_A]$$

и в силу условия замкнутости трех взятых отражений ($H_1 + H_2 + H_3 = 0$) вся правая часть оказывается равной нулю.

В действительности этот результат является лишь вероятным и лишь приблизительно правильным: большие значения амплитуд всех трех отражений замкнутой системы, вероятно, определяются присутствием (тяжелого) атома вблизи одной из общих точек пересечения гребней трех волн плотности (максимумы в остальных точках пересечения гребней могут быть уничтожены совокупностью волн плотности, отвечающих всем другим отражениям); пересечение трех волн не обязано происходить точно в одной точке, и инвариант $\Phi^{(3)}$ должен быть лишь близок к нулю (с модулем 2π) *.

Общий результат коротко формулируется так: для трех сильных отражений замкнутой системы $H_1 + H_2 + H_3 = 0$ инвариант

$$\Phi^{(3)} = \varphi(H_1) + \varphi(H_2) + \varphi(H_3) \cong 0 \text{ (модуль } 2\pi\text{)}. \quad (52)$$

* Выражение типа $2\pi(hx_A + ky_A + lz)$ может оказаться больше $2\pi n$ (n — целое число), и тогда начальную фазу следует писать в виде $\varphi(hkl) = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A) - 2\pi n$. Поэтому в общем случае сумма $\Phi^{(3)}$ равна не нулю, а целому числу 2π , или, как обычно говорят, равно нулю с модулем 2π .

Аналогичным образом можно найти и значение инварианта для замкнутого квартета $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0$ сильных отражений. На рис. 49, а изображены соседние гребни трех независимых волн плотности $h_1 k_1 l_1$, $h_2 k_2 l_2$ и $h_3 k_3 l_3$. В общих точках их пересечения находятся максимумы A (кружки), посередине между ними — минимумы B (крестики). Серия плоскостей «телесно-диагональная» по отношению к параллелепипедам, выделяе-

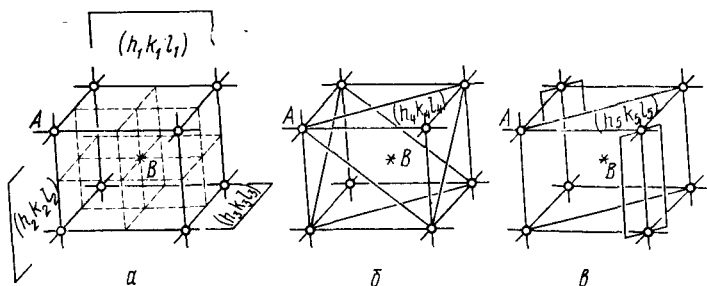


Рис. 49. Схема пересечения гребней и впадин волн плотности, отвечающих замкнутой системе из четырех и семи сильных отражений: а — волны плотности $h_1 k_1 l_1$, $h_2 k_2 l_2$, $h_3 k_3 l_3$; б — дополнение волновой плотности $h_4 = h_1 + h_2 + h_3$, $k_4 = k_1 + k_2 + k_3$, $l_4 = l_1 + l_2 + l_3$; в — дополнение волновой плотности $h_5 = h_1 + h_2$, $k_5 = k_1 + k_2$, $l_5 = l_1 + l_2$

мым этими тремя сериями, имеет индексы $h_4 = -h_1 - h_2 - h_3$, $k_4 = -k_1 - k_2 - k_3$, $l_4 = -l_1 - l_2 - l_3^*$. Коль скоро все четыре отражения сильные, вблизи одной или нескольких точек A должны находиться атомы; поэтому вероятно, что волны $h_4 k_4 l_4$ будут проходить гребнями через те же точки (рис. 49, б). А это последнее предположение сразу приводит к вероятному результату:

$$\Phi^{(4)} = \varphi(H_1) + \varphi(H_2) + \varphi(H_3) + \varphi(H_4) = 0 \text{ (модуль } 2\pi), \quad (53)$$

если $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0$ и все четыре отражения сильные.

Впрочем значимость (величина вероятности) этого результата ниже, чем в случае тройного инварианта, хотя бы потому, что гребень телесно-диагональной волны не

* По аналогии с двумерным случаем: плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ являются телесно-диагональными по отношению к (100) , (010) и (001) . В обратной решетке вектор $\mathbf{H}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = -\mathbf{H}_{100} - \mathbf{H}_{010} - \mathbf{H}_{001}$. Но и $\mathbf{H}_{h_4 k_4 l_4} = -\mathbf{H}_{h_1 k_1 l_1} - \mathbf{H}_{h_2 k_2 l_2} - \mathbf{H}_{h_3 k_3 l_3}$. Следовательно, и в прямой решетке серия плоскостей $(h_4 k_4 l_4)$ телесно-диагональна по отношению к параллелепипедам, выделяемым плоскостям $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ и $(h_3 k_3 l_3)$.

проходит через точки B и, следовательно, не ликвидирует ложных минимумов.

Если, однако, сильными являются еще три отражения с индексами: $H_5 = -H_1 - H_2$, $H_6 = -H_1 - H_3$ и $H_7 = -H_2 - H_3$, то кроме $\Phi^{(4)}(H_1 H_2 H_3 H_4) = 0$ действуют и инварианты $\Phi^{(3)}(H_1 H_2 H_5) = 0$, $\Phi^{(3)}(H_1 H_3 H_6) = 0$, $\Phi^{(3)}(H_2 H_3 H_7) = 0$ (на рис. 49, в показаны гребни волн плотности, отвечающих отражению H_5 с индексами $h_5 = \bar{h}_1 + \bar{h}_2$, $k_5 = \bar{k}_1 + \bar{k}_2$, $l_5 = \bar{l}_1 + \bar{l}_2$). В этом случае минимумы B ликвидируются.

Связь между знаками структурных амплитуд сильных отражений в центросимметричной структуре. Соотношение Захариазена. В центросимметричной структуре начальные фазы отражений могут иметь только два значения: 0 или π , отвечающие соответственно знакам структурных амплитуд $S(hkl) = +1$ и $S(hkl) = -1$. Условие (52) для трех сильных отражений означает либо $0+0+0$, либо $0+\pi+\pi$ (в любой последовательности), т. е. иначе говоря: $S(H_1) = +1$, $S(H_2) = +1$, $S(H_3) = +1$ или $S(H_1) = +1$, $S(H_2) = -1$, $S(H_3) = -1$ (в любой последовательности). Эти две возможности можно представить в виде общего условия (соотношения Захариазена):

$$S(H) S(H') S(\bar{H} + \bar{H}') = +1, \quad (54)$$

если все три отражения сильные. Следует помнить, что это лишь вероятное соотношение между знаками структурных амплитуд.

Поскольку в центросимметричной структуре $S(hkl) = S(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, соотношение Захариазена можно написать и в виде:

$$S(H) S(H') S(H + H') = 1 \text{ или } S(H) S(H') = S(H + H'),$$

$$S(H) S(H') S(H - H') = 1 \text{ или } S(H) S(H') = S(H - H').$$

Введем еще понятие тройного структурного произведения $X_{H, H'} = F(H)F(H')F(H+H')$. Его можно написать в виде

$$\begin{aligned} X_{H, H'} &= S(H) S(H') S(H + H') |F(H)| |F(H')| |F(H + H')| = \\ &= S(X_{H, H'}) |X_{H, H'}|, \end{aligned}$$

где $S(X_{H, H'}) = S(H) S(H') S(H + H')$, и по соотношению Захариазена

$$S(X_{H, H'}) = +1. \quad (55)$$

Взаимосвязь между структурными амплитудами. Равенство Сейра. Фазовое соотношение между тройками сильных отражений $\Phi^{(3)} \cong 0$ можно вывести более строго на основе второго требования к распределению электронной плотности — наличия в нем максимумов, отвечающих отдельным атомам и вытекающего из этого требования равенства Сейра.

В структуре, состоящей из одинаковых атомов,

$$F(hkl) = f \sum_{j=1}^n e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

[см. формулу (28)]. Рассмотрим гипотетическую структуру с электронной плотностью $\rho^2(\mathbf{r})$ вместо $\rho(\mathbf{r})$ во всех ее точках («квадратичная» структура). Ее «атомы» находятся в тех же позициях, что и в исходной структуре, но обладают уже иной рассеивающей способностью (атомная амплитуда γ вместо f). Структурные амплитуды $G(hkl)$ квадратичной структуры можно записать в виде

$$G(hkl) = \gamma \sum_{j=1}^N e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)},$$

откуда следует, что $F(hkl) = (f/\gamma) G(hkl)$.

С другой стороны, используя интегральную формулу структурной амплитуды типа (33), можно записать, что

$$G(hkl) = \int_V \rho^2(\mathbf{r}) e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dV.$$

Подставив сюда (дважды) разложение $\rho(r)$ в ряд Фурье, получим

$$G(hkl) = \frac{1}{V_2} \int_V \left\{ \sum_{h'k'l'} \sum_{h''k''l''} F(h'k'l') F(h''k''l'') \cdot e^{-i2\pi[(h'+h'')x + (k'+k'')y + (l'+l'')z]} e^{i2\pi(hx + ky + lz)} \right\} dV.$$

Интеграл по периоду экспоненциальной функции типа

$$\int_{x=0}^1 e^{-i2\pi(h'+h''-h)x} dx = \begin{cases} 0, & \text{если } h' + h'' - h \neq 0, \\ 1, & \text{если } h' + h'' - h = 0, \end{cases}$$

и из всех членов суммы остаются лишь те, которые удовлетворяют условиям $h'' = h - h'$, $k'' = k - k'$, $l'' = l - l'$. Окончательно имеем:

$$F(hkl) = (f/\gamma) \frac{1}{V} \sum_{h'k'l'} F(h'k'l') F(h - h', k - k', l - l'). \quad (56)$$

Это равенство, найденное Сейром, связывает структурные амплитуды разных отражений в любой структуре, построенной из одинаковых атомов. Приблизительно оно остается справедливым и в случае атомов с разной рассеивающей способностью. Это равенство является весьма общим, так как оно связывает все отражения, даваемые кристаллом.

Из равенства Сейра вытекает, в частности, справедливость утверждения (53) о близости инварианта $\Phi^{(3)}$ к нулю для троек сильных отражений.

Действительно, умножив обе части равенства Сейра на $F^*(hkl)$, т. е. на $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, получим

$$|F(hkl)|^2 \sim \sum_{h'k'l'} |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| |F(h'k'l')| |F(h-h', k-k', l-l')| e^{i[\varphi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + \varphi(h'k'l') + \varphi(h-h', k-k', l-l')]}.$$

Наибольший вклад в сумму правой части равенства вносят те члены, которые имеют максимальную абсолютную величину, т. е. члены, составленные из трех сильных отражений. Итак, слева стоит вещественная положительная и притом большая величина, поэтому и в правой части для таких членов следует ожидать величины «почти вещественной», а это означает, что для таких отражений аргумент экспоненты $[\varphi(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + \varphi(h'k'l') + \varphi(h-h', k-k', l-l')]$ должен быть близок к нулю с модулем 2π . С другой стороны, нетрудно видеть, что отражения $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, $h'k'l'$ и $h-h'$, $k-k'$, $l-l'$ образуют замкнутую систему: $-H + H' + (H - H') = 0$. Таким образом, мы снова получаем, но уже формально-математически, приближенное равенство $\Phi^{(3)} \cong 0$ (модуль 2π).

Мы получили вероятные значения фазовых инвариантов и вероятное соотношение между знаками структурных амплитуд для троек сильных отражений. Однако для практического использования этих соотношений важно знать, какова, собственно, вероятность их выполнения и как зависит эта вероятность от силы отражений. Это подводит нас к проблемам статистики рассматриваемых характеристик. Необходимо выяснить, как распределяются по величине структурные амплитуды, структурные произведения и фазовые инварианты.

Распределение структурных амплитуд и тройных структурных произведений в центросимметричных структурах. Каждый кристалл со структурой средней сложности дает несколько тысяч отражений. Это позволяет ставить вопрос о статистическом распределении структурных амплитуд, т. е. искать их функцию распределения $P(F)dF$ — относительное (вероятное) число отражений, лежащих в разных интервалах от F до $F+dF$. Аналогичным образом должна существовать и функция распределения $P(X_{H, H'})dX_{H, H'}$ по значениям $X_{H, H'}$.

Начнем с функции распределения структурных амплитуд. Для того чтобы избавиться в кривой распределения плотности вероятности $P(F)$ от вторичной зависимости, создаваемой систематическим уменьшением f_j с возрастанием индексов hkl (см. § 2 этой главы), перейдем

от структурных амплитуд к так называемым *нормализованным* структурным амплитудам $E(hkl)$:

$$E(hkl) = \frac{F(hkl)}{\left(\sum_{i=1}^N f_i^2\right)^{1/2}} = \sum_{j=1}^H g_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (57)$$

где

$$g_j = f_j / \left(\sum_{i=1}^N f_i^2\right)^{1/2} \cong Z_j / \left(\sum_{i=1}^N Z_i^2\right)^{1/2} - \quad (58)$$

долевой коэффициент j -го атома в формуле для $E(hkl)$. В силу приблизительного подобия f -кривых разных атомов долевые коэффициенты g_j практически не зависят от $\sin \theta/\lambda$, что и указано в формуле (58). Понятно также, что долевые коэффициенты всегда меньше единицы, а сумма их квадратов по всем атомам равна единице*.

В центросимметричной структуре

$$E(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} g_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (59)$$

или, в более короткой записи,

$$E(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} g_j \cos \theta_j(hkl), \text{ где } \theta_j(hkl) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j).$$

Множество нормализованных амплитуд $E(hkl)$ зависит от $(N/2)3$ независимых параметров x_j, y_j, z_j . Эти параметры входят в (59) в виде сумм $hx_j + ky_j + lz_j$. Так как относительные координаты атомов x_j, y_j, z_j имеют разные значения, меньшие единицы, как правило, не сводящиеся к простым дробям периодов, то их суммы, взятые с разными целочисленными множителями h, k, l , приобретают смысл случайных чисел. Если учесть периодичность $\cos 2\pi(hx + ky + lz)$ и свести все суммы $hx_j + ky_j + lz_j$ к одному периоду, т. е. к области от 0 до 1, а также учесть, что общее число этих сумм равно числу отражений hkl , умноженному на число независимых атомов в ячейке

* А. Вильсоном было показано, что среднеквадратичное значение структурной амплитуды $(|F(hkl)|^2)^{1/2}$ для любой структуры равно $\left(\sum_{j=1}^N f_j^2\right)^{1/2}$. Следовательно, переход к нормализованным структурным амплитудам приравнивает среднеквадратичные значения амплитуд разных структур (делает их равными единице).

$N/2$ (т. е. лежит в области десятков тысяч), то имеются все основания считать, что в общем массиве нормализованных структурных амплитуд $E(hkl)$ суммы $hx_j + ky_j + lz_j$ распределяются от 0 до 1 равномерно. Это положение очень существенно, так как позволяет применить к распределению $P(E)$ по разным значениям амплитуд E центральную теорему А. М. Ляпунова теории вероятности. Согласно этой теореме распределение $P(E)$ должно быть близко к гауссовому.

Из (59), кроме того, следует, что среднее значение $E(hkl)$ равно нулю (ибо $\overline{\cos \theta_i(hkl)} = 0$). Поэтому распределение $P(E)$ должно быть симметричным относительно положительных и отрицательных значений $E(hkl)$.

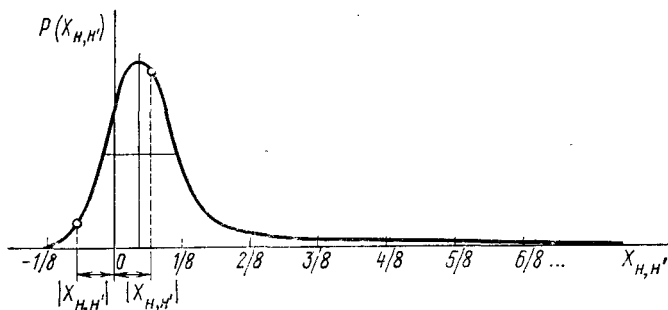


Рис. 50. Распределение вероятности $P(X_{H, H'})$ разных значений структурных произведений $X_{H, H'}$ в случае centrosимметричного кристалла (по оси абсцисс отложены $X/X_{\max}$)

Составим теперь все возможные тройные структурные произведения:

$$X_{H, H'} = E(H) E(H') E(H + H'). \quad (60)$$

Рассмотрим вероятностное распределение $P(X)$ *. Оно также должно быть близко к гауссовому. Легко, однако, понять, что среднее значение $X_{H, H'}$ уже не равно нулю, а всегда (в любой структуре) положительно **.

* Здесь и далее понятие структурного произведения и обозначения $X_{H, H'}$ относятся к нормализованным структурным амплитудам.

** Действительно, при подстановке трех сумм типа (59) в выражение для $X_{H, H'}$ возникнут члены двух типов: при $r \neq s \neq t$ тройные произведения косинусов разных аргументов $\cos \theta_r \cdot \cos^2 \theta'_s X$

Следовательно, гауссово распределение $P(X)$ сдвинуто в сторону положительных значений X (рис. 50).

Распределение имеет, конечно, лишь приблизительно гауссову форму, так как произведение $X_{H, H'}$ не может быть больше, чем

$$X_{\max} = \left\{ \sum_{j=1}^N Z_j / \sqrt{\sum_{i=1}^N Z_i^2} \right\}^3$$

[см. формулу (57) для максимального значения всех $e^{i2\pi(hx+ky+lz)} = 1$]. Исходя из обычных условий экстремальности

$$\frac{\partial X}{\partial \theta_r} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial X}{\partial \theta'_r} = 0,$$

А. И. Китайгородским было показано, что кроме тривиального верхнего предела $X_{\max}$ существует и нижний предел $X_{\min} = -1/8 X_{\max}$. Это показывает, что распределение $P(X)$ сдвинуто в сторону положительных X довольно сильно. Кроме того, из этого следует, что при $|X| > 1/8 |X_{\max}|$ оно обязано быть положительным. (Правда, это последнее условие означает, грубо говоря, что нормализованные структурные амплитуды всех трех отражений $E(H)$, $E(H')$, $E(H+H')$ должны быть близки к $1/2 \left\{ \sum Z_j / \sqrt{\sum Z_j^2} \right\}$, т. е. к половине максимального значения E , а такие большие значения E достигаются достаточно редко.)

Сказанное означает также, что при заданном значении $|X_{H, H'}| < 1/8 X_{\max}$ оно чаще бывает положительным, чем отрицательным, что и отражено в вероятностном соотношении Захариазена. Вероятность положительности и соответственно отрицательности X при заданном модуле $|X|$ определяется очевидными формулами:

$$W_+ = \frac{P(+|X|)}{P(+|X|) + P(-|X|)},$$

$$W_- = \frac{P(-|X|)}{P(+|X|) + P(-|X|)}$$

$\times \cos(\theta_i + \theta'_i)$, средние значения которых равны нулю, а при $r = s = t$ произведения квадратов косинусов $\cos^2 \theta_r \cdot \cos^2 \theta'_r$, средние значения которых равны $+1/4$. Детальнее см.: **Порай-Кошиц М. А.** Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., Изд-во МГУ, 1960. Т. 2. С. 282—283.

или, что то же,

$$W_S = \frac{P(X)}{P(X) + P(-X)} = \frac{1}{1 + P(-X)/P(X)},$$

где S — знак структурного произведения X .

Само гауссово распределение имеет вид

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\frac{(X-\bar{X})^2}{2D}}, \quad (61)$$

где $\bar{X}$ — математическое ожидание (среднее значение X в распределении), $D = \overline{(X-\bar{X})^2}$ — дисперсия распределения. Нетрудно видеть, что

$$P(-X)/P(X) = e^{-2\frac{\bar{X}}{D}X}.$$

Обозначив $(\bar{X}/D)X = A$, получим

$$W_S = \frac{1}{1 + e^{-2A}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} A \quad (62)$$

(th — обозначение тангенса гиперболического).

Выражение (62) дает вероятность W_+ , если $X_{H,H}$ положительно, и вероятность W_- , если оно отрицательно.

Значения $\bar{X}$ и D можно рассчитать, используя выражения (59) и (60)*. Такой расчет дает

$$\bar{X}/D \cong (\sum g_j^3) (\sum g_j^2)^{-3} \cong (\sum Z_j^3) (\sum Z_j^2)^{-3/2}.$$

В соответствии с общепринятым обозначением моментов $\sum Z_j^m = \sigma_m$ имеем

$$A = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} E(H) E(H') E(H + H').$$

Соотношение Захариазена справедливо с вероятностью $W_+(A)$. Согласно (62) оно тем более достоверно, чем больше по модулю нормализованные амплитуды всех трех отражений — участников структурного произведения. То же с очевидностью следует и из рис. 50.

Г. Хауптман и Дж. Карль предложили использовать для определения знака отражения H' не только триплетное, но и ряд других статистических соотношений и вывели формулы вероятности их выполнения. Согласно этим представлениям $E(H)$ определяется знаком четверной суммы:

* См., например: Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., Изд-во МГУ, 1960. Т. II. С. 283—284.

$$S(H) = S(\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3 + \Sigma_4),$$

где

$$\Sigma_1 = (\sigma_3/4\sigma_2^{3/2}) \sum_{H_\mu = H/2} [E(H_\mu)^2 - 1],$$

$$\Sigma_2 = (\sigma_3/2\sigma_2^{3/2}) \sum_{H_\mu + H_\nu = H} E(H_\nu) E(H_\mu),$$

$$\Sigma_3 = (\sigma_4/4\sigma_2^2) \sum_{H_\nu + 2H_\mu = H} E(H_\nu) [E(H_\mu)^2 - 1],$$

$$\Sigma_4 = (\sigma_5/8\sigma_2^{5/2}) = \sum_{2H_\mu + 2H_\nu = H} [E(H_\mu)^2 - 1] [E(H_\nu)^2 - 1].$$

Член Σ_2 соответствует триплетному соотношению Захариазена.

В настоящее время формулы Хауптмана—Карля представляют скорее исторический, чем практический интерес.

Функции распределения фазовых инвариантов в нецентросимметричных структурах. Обобщенное понятие структурного произведения можно ввести и для нецентросимметричных структур: $X^{(n)} = E(H_1)E(H_2) \dots E(H_n)$, где $H_1 + H_2 + \dots + H_n = 0$. Или в короткой записи $X^{(n)} = |X^{(n)}| e^{i\Phi^{(n)}}$, где $\Phi^{(n)} = \varphi(H_1) + \varphi(H_2) + \dots + \varphi(H_n)$ — фазовый инвариант.

В нецентросимметричных структурах и $F(hkl)$, и $X^{(n)}$ — комплексные величины. Речь, следовательно, должна идти о распределении в двумерном комплексном поле: требуется определить плотность вероятности в точке комплексного поля с заданными вещественной и мнимой компонентами $F(hkl)$ (или $X^{(n)}$). Рассматривая плотность вероятности в некотором заданном кольцевом поясе поля, т. е. при заданном значении модуля $|F|$ (или $|X^{(n)}|$), получим вероятное распределение начальных фаз отражения $\varphi(H)$ (или, соответственно, значений инвариантов $\Phi^{(n)}$). Для самых структурных амплитуд результат известен априори: все начальные фазы $\varphi(H)$ равновероятны. Для структурных произведений ситуация будет уже иной, в чем мы уже убедились, рассматривая значения $\Phi^{(3)}$ и $\Phi^{(4)}$ для больших по модулю амплитуд. В общем же случае $P(\Phi^{(n)})$ зависит не только от модуля $|X^{(n)}|$, но должно быть разным для структурных произведений разного ранга n .

Для тройных структурных произведений

$$X_{H, H'} = |E(H)| |E(H')| |E(\bar{H} + \bar{H}')| e^{i\Phi^{(3)}}$$

распределение $P(\Phi^{(3)})$ для заданного значения модуля $|X_{H, H'}|$ имеет вид

$$P(\Phi^{(3)}) = \frac{1}{2\pi I_0(|A|)} e^{|A| \cos \Phi^{(3)}}, \quad (63)$$

где $I_0(|A|)$ — модифицированная функция Бесселя второго рода, а

$$|A| = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(H)| |E(H')| |E(H + H')|.$$

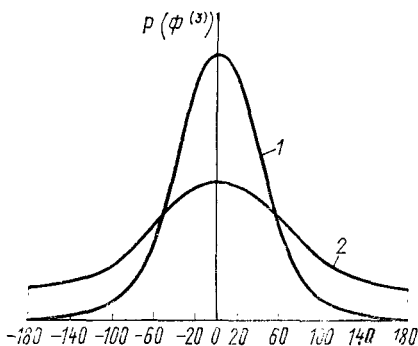


Рис. 51. Распределение вероятности $P(\Phi^{(3)})$ разных значений триплетного фазового инварианта $\Phi^{(3)}$ при двух разных значениях аргумента $|A| = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |X_{H, H'}|$:
1 — $A = 2,316$; 2 — $A = 0,731$

При $\Phi^{(3)} = 0$ $P(\Phi^{(3)})$ имеет максимальное значение, равное $(2\pi I_0(|A|))^{-1} e^{|A|}$, и поскольку $\cos \Phi^{(3)}$ симметричен относительно $\Phi^{(3)} = 0$, то и $P(\Phi^{(3)})$ понижается симметрично в области положительных и отрицательных значений $P(\Phi^{(3)})$. Чем больше $|A|$, т. е. $|X_{H, H'}|$, тем больше максимальное значение $P(\Phi^{(3)})$ и тем быстрее убывает эта величина с увеличением $\Phi^{(3)}$ (рис. 51).

Формулу (63) можно получить следующим образом. Представим $X_{H, H'}$ в виде $x + iy$. И вещественная, и мнимая части должны иметь распределения, близкие к гауссову:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_x}} e^{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2D_x}}, \quad P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D_y}} e^{-\frac{(y - \bar{y})^2}{2D_y}},$$

где $\bar{x}$ и $\bar{y}$ — средние значения; D_x и D_y — дисперсии распределений. Поскольку $D_x = D_y$ [распределения $P(x)$ и $P(y)$ должны быть оди-

наковыми], то вероятность того, что x лежит в области от x до $x+dx$ и одновременно y в области от y до $y+dy$,

$$P(X_{H,H'}) dX_{H,H'} = P(x) P(y) dx dy = \\ = \frac{1}{2\pi D} e^{-\frac{1}{2D} [(x^2+y^2)+(\bar{x}^2+\bar{y}^2)-2(x\bar{x}+y\bar{y})]}$$

$$\text{Но } x^2 + y^2 = |X_{H,H'}|^2, \quad \bar{x}^2 + \bar{y}^2 = |\overline{X_{H,H'}}|^2;$$

$$x = |X_{H,H'}| \cos \Phi^{(3)}, \quad \bar{x} = |\overline{X_{H,H'}}| \cos \overline{\Phi^{(3)}};$$

$$y = |X_{H,H'}| \sin \Phi^{(3)}, \quad \bar{y} = |\overline{X_{H,H'}}| \sin \overline{\Phi^{(3)}},$$

а следовательно,

$$x\bar{x} + y\bar{y} = |X_{H,H'}| |\overline{X_{H,H'}}| (\cos \Phi^{(3)} \cos \overline{\Phi^{(3)}} + \sin \Phi^{(3)} \sin \overline{\Phi^{(3)}}) = \\ = |X_{H,H'}| |\overline{X_{H,H'}}| \cos(\Phi^{(3)} - \overline{\Phi^{(3)}}) = |X_{H,H'}| |\overline{X_{H,H'}}| \cos \Phi^{(3)},$$

поскольку

$$\overline{\Phi^{(3)}} = \overline{\varphi(H)} + \overline{\varphi(H')} + \overline{\varphi(\bar{H} + \bar{H}')} = 0,$$

Учитывая эти соотношения, получаем

$$P(X_{H,H'}) = \left\{ \frac{1}{2\pi D} e^{-\frac{1}{2D} (|X_{H,H'}|^2 + |\overline{X_{H,H'}}|^2)} \right\} \times \\ \times e^{\frac{|\overline{X_{H,H'}}|}{D} |X_{H,H'}| \cos \Phi^{(3)}},$$

Так же, как и в центросимметричном кристалле,

$$\frac{|\overline{X_{H,H'}}|}{D} = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2}.$$

Поскольку нас интересует лишь распределение по $\Phi^{(3)}$ при заданном модуле $|X_{H,H'}|$, часть выражения, стоящая в фигурных скобках, играет роль константы

$$P(\Phi^{(3)}) = K e^{\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |X_{H,H'}| \cos \Phi^{(3)}} = K e^{|A| \cos \Phi^{(3)}},$$

где $|A| = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |X_{H,H'}|$.

Величина K рассчитывается из условия

$$\int_0^{2\pi} P(\Phi^{(3)}) d\Phi^{(3)} = 1.$$

Следовательно,

$$K = 1 \int_0^{2\pi} e^{i|A|\cos\Phi^{(3)}} d\Phi^{(3)} = 1/2\pi I_0(|A|),$$

где $I_0(|A|)$ — модифицированная бесселева функция второго порядка аргумента $|A|$. Окончательно имеем

$$P(\Phi^{(3)}) = \frac{1}{2\pi I_0(|A|)} e^{i|A|\cos\Phi^{(3)}}.$$

Аналогичным образом можно вывести формулы для вероятного распределения фазового инварианта $\Phi^{(n)}$ любого ранга n . Для этого достаточно ввести понятие структурного произведения n -го ранга

$$X^{(n)} = E(H_1) E(H_2) \dots E(H_n) = |X^{(n)}| e^{i\Phi^{(n)}},$$

снова использовать тот факт, что распределение $P(X^{(n)})$ — это распределение случайных величин в двумерном (комплексном) поле, а $P(\Phi^{(n)})$ — это распределение $X^{(n)}$ по его фазовым аргументам при заданном модуле $|X^{(n)}|$ (т. е. распределение в кольцевом поясе комплексного поля), учесть нормировку интегральной вероятности к единице, и мы получим формулу, аналогичную (63):

$$P(\Phi^{(n)}) = \frac{1}{2\pi I_0(|A^{(n)}|)} e^{i|A^{(n)}|\cos\Phi^{(n)}},$$

где $A^{(n)} = \frac{\bar{X}^{(n)}}{D^{(n)}} E(H_1) E(H_2) \dots E(H_n)$, а $\frac{\bar{X}^{(n)}}{D^{(n)}}$ сводится к

определенной комбинации моментов $\sigma_m = \sum Z_j^m$ разных рангов $m \leq n$, зависящей от ранга n рассматриваемого инварианта.

В частности, распределение инварианта $\Phi^{(4)}$ для фазового квартета можно написать в виде

$$P(\Phi^{(4)}) = \frac{1}{2\pi I_0(|B|)} e^{i|B|\cos\Phi^{(4)}}, \quad (64)$$

где $|B| = \sigma_4 \sigma_2^{-2} |E(H_1)| |E(H_2)| |E(H_3)| |E(H_4)| = \sigma_4 \sigma_2^{-2} |X^{(4)}|$.

Как и в случае $X^{(3)}$, при любом $|X^{(4)}|$ наиболее вероятно нулевое значение инварианта $\Phi^{(4)}$, и при этом сама вероятность $P(\Phi^{(4)})$ тем выше, чем больше по модулю структурное произведение $|X^{(4)}|$.

В структуре с одинаковыми атомами $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} = 1/\sqrt{N}$, а $\sigma_4 \sigma_2^{-2} = 1/N$. Поэтому при прочих равных условиях вероятность $P(\Phi^{(4)})_{\max}$ ниже, чем $P(\Phi^{(3)})_{\max}$.

Без дополнительных данных о других отражениях она, как правило, не слишком велика. Чтобы повысить $P(\Phi^{(4)})_{\max}$, можно привлечь помимо четырех отражений, образующих квартет $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0$, еще три отра-

жения $H_5 = H_1 + H_2$, $H_6 = H_1 + H_3$, $H_7 = H_2 + H_3$, как это было сделано выше. Анализ показывает, что функция распределения для основного квартета $P(\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)})$ существенно зависит от нормализованных амплитуд дополняющих отражений. Если $|E(H_5)|$, $|E(H_6)|$ и $|E(H_7)|$ все велики, наиболее вероятным снова является нулевое значение $\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)}$. Но если амплитуды дополняющих отражений уменьшаются, то максимум $P(\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)})$ смещается с нулевого значения; возникают два симметрично

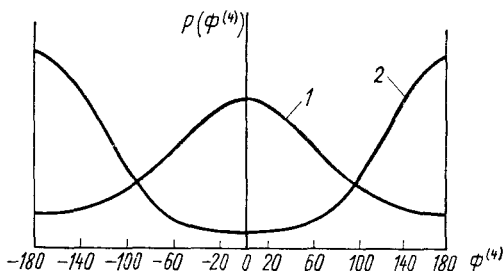


Рис. 52. Распределение вероятности $P(\Phi^{(4)})$ разных значений квартетного фазового инварианта $\Phi^{(4)}$:

1 — при $|E_1| = 1,408$, $|E_2| = 1,592$, $|E_3| = 2,672$, $|E_4| = 1,770$ ($B = 0,731$) и неучете других отражений; 2 — при тех же значениях $|E_1|$, $|E_2|$, $|E_3|$ и $|E_4|$ и учете отражений $H_5 = H_1 + H_2$, $H_6 = H_1 + H_3$ и $H_7 = H_2 + H_3$ с $|E_5| = 0,157$, $|E_6| = 0,385$ и $|E_7| = 0,425$

расположенных максимума при некоторых промежуточных значениях $\pm \Phi^{(4)}$. При малых значениях дополняющих амплитуд максимумы смещаются в точки $\pm \pi$ (рис. 52). В предельном случае, когда $|E(H_5)| = |E(H_6)| = |E(H_7)| = 0$, формула имеет вид

$$P(\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)}) = \text{const } e^{-2B' \cos(\Phi^{(4)})},$$

где

$$B' = (3\sigma_3^2 - \sigma_2\sigma_4) \sigma_2^{-3} |E(H_1) \parallel E(H_2) \parallel E(H_3) \parallel E(H_4)|.$$

При

$$\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)} = \pm \pi P(\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)})_{\max} = \text{const } e^{+B'}.$$

Полученный результат на первый взгляд представляется странным в свете того чисто качественного анализа квартета волн плотности, который был предложен выше (см. рис. 49, б). В действи-

тельности, однако, это не совсем так. Условие $\Phi^{(4)} = \pi$ означает, что четвертая волна плотности H_4 телесно-диагональная по отношению к трем независимым H_1, H_2 и H_3 , проходит через максимумы A не гребнями, а впадинами, тогда как гребни приходятся на середины отрезков между максимумами A (рис. 53, а), и если амплитуда $|E(H_4)|$ достаточно велика (больше, чем амплитуды $|E(H_1)|, |E(H_2)|, |E(H_3)|$), то она не только ослабляет ложные минимумы B , но и создает максимумы в точках A' (одновременно ослабляя максимумы A). Но в этом случае дополняющие волны плотности $H_5 = H_1 + H_2, H_6 = H_1 + H_3$ и $H_7 = H_2 + H_3$ должны иметь небольшие амплитуды, чтобы не уничтожать ни максимумы A , ни максимумы A' (см. рис. 49, в). И наоборот, по той же причине отражения с индексами $2H_1 + 2H_2, 2H_1 + 2H_3$ и $2H_2 + 2H_3$ должны быть сильными, ибо они отвечают волнам плотностями, проходящими гребнями и через максимумы A , и через максимумы A' . К тому же они уничтожают отрицательный минимум в точке B , созданной волной H_4 (рис. 53, б).

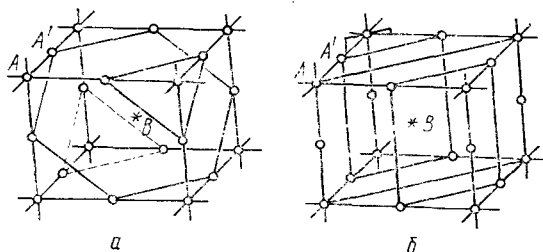


Рис. 53. Схема пересечения гребней плотности, отвечающей замкнутой системе из четырех сильных отражений H_1, H_2, H_3 и $H_4 = -H_1 - H_2 - H_3$ при учете слабых отражений $H_5 = H_1 + H_2, H_6 = H_1 + H_3$ и $H_7 = H_2 + H_3$:

а — волны плотности H_1, H_2, H_3 и H_4 при $\Phi^{(4)} = \pi$; б — волны плотности $2H_1 + 2H_2$

Из сказанного очевидно, что наиболее вероятное значение квартетного инварианта $\Phi^{(4)}$ зависит от амплитудных значений отражений, так или иначе дополняющих четверку рассматриваемых. Такое привлечение амплитуд дополняющих отражений для правильной оценки наиболее вероятного значения фазового инварианта $\Phi^{(4)}$ основного квартета было названо принципом окрестностей. Отражения H_5, H_6 и H_7 составляют вторую окрестность квартета $H_1 + H_2 + H_3 + H_4 = 0$. Третью его окрестность можно выделить, учтя еще два независимых сильных отражения H_8 и H_9 , образующих второй квартет $H_1 + H_2 + H_8 + H_9 = 0$, и отражения типа $H_{10} = H_1 + H_8, H_{11} = H_2 + H_8, H_{12} = H_3 + H_8, H_{13} = H_4 + H_8$ (остальные парные сочетания дают те же отражения). Соответствующ-

щие формулы совместного распределения вероятности $P(\Phi^{(4)}_{1,2,3,4}, \Phi^{(4)}_{1,2,8,9})$ мы рассматривать не будем *.

Практические приемы определения знаков структурных амплитуд в случае центросимметричного кристалла. Для центросимметричного кристалла требуется определить лишь знаки структурных амплитуд. Главный источник для решения этой задачи — вероятностное соотношение Захариазена

$$S(H) = S(H) S(H + H').$$

Для начала допустим, что знаки структурных амплитуд некоторых наиболее сильных отражений каким-то образом уже определены, и среди них имеется несколько пар с индексами, различающимися на одну и ту же величину H_0 . Обозначим их H_i и $H_i + H_0$.

Понятно, что каждая комбинация позволяет определить вероятный знак отражения H_0 , если последнее не относится к очень слабым. И если все такие комбинации или подавляющее большинство из них дают один и тот же знак, статистический результат можно считать достаточно убедительным. Иначе говоря, знак отражения H_0 определяется соотношением

$$S(H_0) = S \left\{ \sum_i S(H_i) S(H_i + H_0) \right\} \quad (65)$$

(буква S перед фигурной скобкой означает, что используется не сама сумма по i , а только ее знак), причем знак считается найденным, если в фигурных скобках стоит достаточно большая по модулю величина.

Если использовать значения $|E(H_0)|$, $|E(H_i)|$, $|E(H_i + H_0)|$ в качестве весовых множителей «убедительности», то можно воспользоваться более действенной формулой

$$S(H_0) = S \left\{ \sum_i E(H_i) E(H_i + H_0) \right\}. \quad (66)$$

Формулу (66) можно вывести из равенства Сейра для структуры, построенной из одинаковых точечных атомов с атомными амплитудами, равными долевым коэффициентам g , и соответствующей «квадратизованной» структуры с атомными амплитудами η :

$$E(H_0) = \frac{g}{\eta} \sum_i S(H_i) S(H_0 - H_i) |E(H_i)| |E(H_0 - H_i)|.$$

* См. сб.: Прямые методы в рентгеновской кристаллографии / Под ред. М. Лэдда и Р. Палмера, М., Мир, 1983. С. 168—190.

Поскольку главную роль в правой части равенства играют те члены сумм, в которых одновременно участвуют два сильных отражения, при оценке знака правой части остальными членами можно пренебречь. Учитывая, что в centrosимметричной структуре $E(H_i) = E(\bar{H}_i)$, получаем формулу (66).

Еще правильнее воспользоваться в качестве весовых множителей вероятностями W_s [формула (62)]:

$$S(H_0) = S \left\{ \sum_i W_s(H_0, H_i) S(H_i) S(H_i + H_0) \right\}. \quad (67)$$

Если знак $S(H_0)$ определяется достаточно убедительно, то отражение H_0 можно присоединить к массиву базовых отражений, уже известных по знаку, и использовать при составлении других структурных произведений.

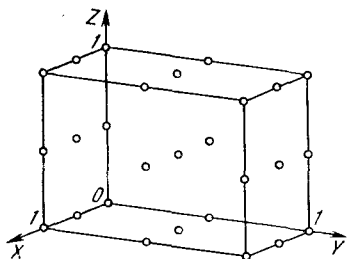


Рис. 54. Расположение центров инверсии в centrosимметричной структуре с примитивной решеткой

Естественно, что чем более слабые единичные амплитуды мы будем использовать при составлении комбинаций, тем менее достоверными будут результаты и тем чаще придется сталкиваться с неубедительной (противоречивой) статистикой. Поэтому лучше всего заранее ограничиться лишь

определенной частью наиболее сильных отражений (выделить массив «определяемых» отражений) и пытаться установить знаки большинства из них, с тем чтобы по полученным результатам (используя лишь те отражения, знаки которых удалось определить) рассчитать распределение электронной плотности в первом приближении (см. § 6).

Таким образом, основная, наиболее сложная задача заключается в выборе знаков начальной («базовой») группы сильных отражений, исходной для использования статистического равенства Захариазена.

Возможны различные способы решения этой начальной задачи. Здесь будет рассмотрен один способ, простой по идее, но трудоемкий по числу операций, — метод перебора. Такой подход стал практически возможным лишь после создания достаточно емких по памяти и быстродействующих ЭВМ.

Предварительно отметим следующее. В centrosимметричной структуре с примитивной решеткой, принад-

лежащей к триклинной, моноклинной или ромбической сингонии, на каждую ячейку приходится по 8 центров инверсии с координатами, равными 0 или $\frac{1}{2}$ по каждой из трех осей (рис. 54). Из общей формулы структурной амплитуды centrosимметричного кристалла (41) следует, что при переносе начала координат ячейки из одного центра инверсии в другой, смещенный на $\frac{1}{2}$ трансляции по X , все отражения hkl с нечетными h изменяют знак на обратный. При аналогичном смещении по Y знак изменяют все отражения с нечетными k ; при смещении по Z — с нечетными l . Это означает, что трем любым отражениям hkl (одному с h нечетным, другому с k нечетным и третьему с l нечетным) знаки можно приписать произвольно; выбор знаков лишь фиксирует начало координат в одном из восьми центров инверсии. Естественно, что эти три отражения следует выбрать из числа наиболее сильных (с большими $|E(H)|$)*.

Конечно, три отражения — основа, недостаточная для развития статистической знаковой цепочки. Как показывает опыт, такой основой для структур средней сложности может служить базовая группа из 7—11 сильных отражений.

Идея метода перебора состоит в следующем. Задав произвольные знаки трем отражениям и дополнив базовую группу еще 4—8 сильными отражениями, исследователь (вычислительная машина) составляет все возможные варианты комбинаций их знаков и для каждого из знаковых вариантов (базовой группы отражений) проводит по схеме Захариазена статистическую обработку большой группы в 150—300 «определяемых» отражений. Всего требуется рассмотреть 2^n знаковых вариантов, т. е. 16 при $n=4$, 64 при $n=6$, 256 при $n=8$.

Отметим еще следующее. Сами комбинации троек отражений H , H' и $H+H'$, два из которых входят в постепенно расширяющуюся «базовую» группу, а одно — в более широкую группу «определяемых» отражений, не зависят от выбора знаков в исходной базовой группе (это комбинации индексов!). Поэтому, чтобы сократить затрату машинного времени, вначале удобно приписать

* Сказанное относится к общему случаю — пространственным группам низших сингоний с примитивными решетками. Добавление других элементов симметрии видоизменяет (по довольно сложным правилам) правила произвольного выбора знаков и сокращает число отражений, для которых это можно делать.

знакам базовых отражений условные символы: a , b , c и т. д. Тогда определяемые отражения, вошедшие в тройки, получают обозначения, состоящие из комбинаций таких символов*.

Поясним это примером. Предположим, что базовую группу составляют следующие «сильные отражения»:

$$\begin{array}{cccccccc} 403 & \bar{6}14 & 34\bar{4} & 02\bar{2} & 27\bar{6} & 5\bar{5}3 & 24\bar{2} & 32\bar{3} \\ + & + & + & a & b & c & d & e \end{array}$$

(для первых трех приняты знаки $+$, остальным приписаны символы a , b , c , d , e). Предположим далее, что в определяемую группу среди других сильных отражений попали отражения

$$\bar{4}25, \quad 65\bar{1}, \quad 25\bar{4}, \quad 23\bar{2} \text{ и } \bar{4}\bar{4}7.$$

Тогда (для тех отражений, которые выше выделены жирным шрифтом) можно составить следующие комбинации $S(H_1 + H_2)S(H_2) = S(H_1)$:

$$\begin{array}{lcl} H_1 + H_2: & 403 + & 27\bar{6}b \quad 65\bar{1}ab \quad 27\bar{6}b \quad 25\bar{4}ab \quad \bar{4}25a \\ H_2 & : & 02\bar{2}a \quad \bar{4}2\bar{5}a \quad 403 + \quad 02\bar{2}a \quad 02\bar{2}a \quad 02\bar{2}a \\ \hline H_1 & : & \bar{4}25a \quad 65\bar{1}ab \quad 25\bar{4}ab \quad 25\bar{4}ab \quad 23\bar{2}a^2b = b \quad \bar{4}\bar{4}7a^2 = + \end{array}$$

В последних двух столбцах использовано очевидное положение, что квадрат любого «знака» положителен. Это приводит, в частности, к заключению, что отражение $\bar{4}\bar{4}7$ имеет, вероятно, положительный знак. Отметим также, что отражение $25\bar{4}$ дважды получило символ ab , что повышает вероятность правильности такого заключения.

Продолжая этот процесс, можно составить символическую запись (в виде произведения двух или нескольких буквенных символов) большинства определяемых отражений. Для каждого (или почти для каждого) из них будет получено несколько вариантов буквенных обозначений, поскольку одно и то же отражение H_0 можно получить на основе многих пар H_i и $H_i + H_0$. Естественно, что при подстановке вместо буквенных обозначений знаков $+1$ или -1 для многих из них будут возникать существенные или малосущественные (например, девять раз $+1$, один раз -1) противоречия.

* Описываемый здесь метод близок к использованному в программе LSAM (Logical Symbolic Addition Method), входящий в известный комплекс MULTAN — 1975.

Понятно, что в каждом из возможных исходных вариантов (256 вариантов при $n=8$) для знаков базовых отражений убедительно определяются знаки разного числа «определяемых» отражений.

Контрольный расчет распределения $\rho(xyz)$ для 256 вариантов — процедура довольно трудоемкая даже для современной вычислительной машины, а анализ такого числа трехмерных распределений $\rho(xyz)$ представляет собой и вовсе непосильную задачу. Поэтому приходится использовать более простые, хотя и менее обоснованные «интегральные» критерии выбора правильного варианта. В основе этих критериев лежит полуэмпирическое «правило убедительности»: предполагается, что реальная структура должна отвечать одному из тех вариантов, для которых вероятностные соотношения Захариазена удовлетворяются в максимальной степени. Такими критериями могут служить:

$Y_1 = \sum S(X_{H,H'})$ — сумма знаков всех структурных произведений, как положительных, так и отрицательных, получаемых в каждом из вариантов;

$Y_2 = \sum X_{H,H'}$ — сумма самих структурных произведений;

$Y_3 = \sum W_S S(X_{H,H'})$ — сумма знаков $X_{H,H'}$ с учетом вероятности правильного определения знака.

«Наилучшими» должны быть варианты, дающие максимальные значения Y_1 , Y_2 и Y_3 .

Другой критерий относится к типу фактора расходимости

$$R = \frac{\sum_H \left| |E(H)|_{\text{эксп}} - |E(H)|_{\text{выч}} \right|}{\sum_H |E(H)|_{\text{эксп}}}$$

(суммирование по всем сильным отражениям H), причем в качестве $|E(H)|_{\text{выч}}$ берутся значения $|E(H)|$, полученные по уравнению Сейра

$$E(H) = \frac{g}{\eta} \sum_{H'} E(H') E(H - H').$$

Суммирование по H' ограничивается, естественно, только теми сильными отражениями H' и $H-H'$, для которых в данном варианте удалось установить знаки амплитуд. Наилучшими следует считать те варианты, ко-

которые дают наименьшие значения критерия расходимости R^* .

Третий удобный критерий также основан на равенстве Сейра, но уже применительно к отсутствующим или очень слабым отражениям H . Если $E(H) \cong 0$, то и сумма $\sum E(H') E(H-H')$ по сильным отражениям не должна резко отличаться от нуля. Тем более это относится к совокупности всех отражений H с $E(H)$, близким к нулю. Поэтому правильными следует считать те знаки отражений H' и $H-H'$, которые приводят к одному из наименьших значений суммы

$$Z_0 = \sum_H \left| \sum_{H'} E(H') E(H-H') \right|,$$

где внешнее суммирование проводится по отражениям H , имеющим низкую или нулевую интенсивность.

Опыт показал, что критерий Z_0 обычно несколько эффективнее, чем Y или R .

С помощью интегральных критериев обычно отбираются несколько наиболее правдоподобных вариантов знаков, и для каждого из них проводится расчет электронной плотности (при учете в ряду Фурье лишь тех отражений, которым удалось приписать знаки).

Как правило, на этой стадии рассчитывают не обычную электронную плотность, а ее аналог — ряд Фурье с нормализованными амплитудами $E(H)$ вместо полных $F(H)$ в качестве коэффициентов ряда (так называемый E -синтез). Такой синтез соответствует структуре с точечными атомами.

Поскольку в расчете $\rho_E(xyz)$ использовалась лишь часть отражений**, распределение, естественно, не может выявить всех деталей структуры. Но тем не менее правильный вариант должен проявить себя стереохимической разумностью размещения максимумов — правдоподобием в межатомных расстояниях и валентных углах. Дальнейшая обработка проводится по описанной

* Коэффициент g/η определяется из соотношения

$$\sum_H |E(H)|_{\text{эксп}}^2 = (g/\eta)^2 \sum_H |E(H') E(H-H')|^2.$$

** Менее 150—300, поскольку статистика не может быть убедительной для всех отобранных для обработки «определяемых» отражений.

схеме последовательных приближений в $F(hkl)$ и $\rho(xyz)$ *.

Практические приемы определения начальных фаз структурных амплитуд в случае нецентросимметричного кристалла. Как и в случае центросимметричного кристалла, мы рассмотрим лишь тройные структурные произведения (хотя на практике используются и другие, более сложные инварианты, и прежде всего квартеты с учетом второй окрестности). Простейший метод определения начальных фаз на основе тройных фазовых инвариантов — все тот же метод перебора вариантов **.

Выбирается небольшая группа базовых отражений. Трем из них приписываются нулевые значения начальных фаз. Это фиксирует начало координат. Начальные фазы остальных задаются с точностью до 90° , например $1/4\pi$, $3/4\pi$, $5/4\pi$ и $7/4\pi$. Это значит, что для каждого базового отражения имеется не 2 возможных знака, а 4 возможные (и, естественно, резко огрубленные) начальные фазы. Следовательно, перебору подлежат не 2^n , а 4^n вариантов. Для каждого варианта начальных фаз базовой группы по формуле $\Phi^{(3)} = \varphi(H_0) + \varphi(H_i) + \varphi(\bar{H}_i + \bar{H}_0) = 0$ (модуль 2π) определяются приближенные фазы «определяемых» отражений H_0 .

Для уточнения приближенных значений фаз, полученных из пошагового применения соотношения (52) на основе округленных фаз базовых отражений, чаще всего используют «тангенс-формулу»

$$\operatorname{tg} \varphi(H_0) = \frac{\sum_i |E(H_i)| |E(H_0 - H_i)| \sin [\varphi(H_i) + \varphi(H_0 - H_i)]}{\sum_i |E(H_i)| |E(H_0 - H_i)| \cos [\varphi(H_i) + \varphi(H_0 - H_i)]}, \quad (68)$$

являющуюся аналогом формулы (66) для центросимметричного случая.

Формула (68), как и формула (66), вытекает из равенства Сейра, выведенного для структуры с одинаковыми точечными атомами, дающими атомные амплитуды, равные долевым коэффици-

* Задача отбора правильного варианта становится более сложной, если состав исследуемого соединения (в частности, присутствие в нем определенных химических группировок) заранее неизвестен или был определен неправильно. Но решение задачи в таких условиях представляется особенно заманчивым и почетным.

** Этот метод использован в основной части комплекса MULTAN-1975, относящейся к нецентросимметричным структурам (MULTAN — Multiple-tangens formula method).

ентам g . Для нецентросимметричной структуры равенство выглядит так:

$$\begin{aligned} & |E(H_0)| e^{i\varphi(H_0)} = \\ & = \frac{g}{\eta} \sum_i |E(H_i)| |E(H_0 - H_i)| e^{i[\varphi(H_i) + \varphi(H_0 - H_i)]}. \end{aligned}$$

Вещественная часть дает равенство

$$\begin{aligned} & |E(H_0)| \cos \varphi(H_0) = \\ & = \frac{g}{\eta} \sum_i |E(H_i)| |E(H_0 - H_i)| \cos [\varphi(H_i) + \varphi(H_0 - H_i)], \end{aligned}$$

мнимая — равенство

$$\begin{aligned} & |E(H_0)| \sin \varphi(H_0) = \\ & = \frac{g}{\eta} \sum_i |E(H_i)| |E(H_0 - H_i)| \sin [\varphi(H_i) + \varphi(H_0 - H_i)]. \end{aligned}$$

Пренебрегая всеми членами сумм по i , кроме тех, которые содержат произведения «сильных» отражений $|E(H_i)|$ и $|E(H_0 - H_i)|$, и разделив второе равенство на первое, сразу получим тангенс-формулу (68).

Чтобы в процессе пошагового определения фаз отсеять недостаточно убедительные заключения, каждый шаг следует контролировать расчетом вероятности выполнения условия $\Phi^{(3)} = 0$ по формуле (63).

Далее по интегральным критериям типа Y_2 , R и Z_0 производится сопоставление всех исходных вариантов и отбираются несколько наиболее «убедительных» для последующего анализа распределения электронной плотности.

Понятно, что увеличение числа вариантов по сравнению с центросимметричным случаем (4^n) ведет к значительному увеличению трудоемкости расчетов, а огрубление начальных фаз базовой группы отражений — к понижению убедительности статистики. Поэтому для дальнейшего подробного анализа отбирают 10—20 вариантов начальных фаз, лучших по интегральным критериям.

Естественно, что вся работа по поиску начальных фаз (так же как и знаков структурных амплитуд в центросимметричных кристаллах) проводится на ЭВМ с помощью специальных программ. Современные программы определения начальных фаз прямыми методами включают не только анализ тройных фазовых инвариан-

тов, но и четверных с учетом второй, а иногда и более дальних окрестностей и другие алгоритмы поиска начальных фаз, не обсуждавшиеся выше.

В частности, в последних версиях программы MULTAN и SHELX использован комбинированный метод поиска фаз на основе тройных и сопряженных с ними квартетных фазовых инвариантов. Стоит также отметить подходы, основанные на несколько иной начальной стадии поиска фаз. Вместо разбиения поля фаз на равные интервалы с шагом $\pi/2$ используется идея «случайных» фаз или близкая к ней идея задания исходного набора фаз с помощью так называемых магических целых чисел. Не касаясь существа и деталей этих подходов, отметим, что они оказались более эффективными, чем разбиение поля фаз на равные интервалы. Связано это, по-видимому, с тем что при округлении фаз до $n\pi/4$, $n=1, 3, 5, 7$, часто получается много самосогласующихся триплетов, хотя реальные фазы и не имеют ничего общего с заданными в очередном варианте.

Хотя в целом расшифровка нецентросимметричной структуры статистическим методом представляет собой задачу, несравненно более сложную, чем исследование тем же методом центросимметричной структуры. Тем не менее в настоящее время она решается с помощью системы вполне стандартных приемов (запрограммированных в структурных комплексах программ) для структур, содержащих вплоть до 150—200 атомов в независимой области элементарной ячейки.

Сочетание статистического метода с экспериментальным определением начальных фаз «сильных» отражений. Хотя приборов для непосредственной регистрации начальной фазы электромагнитной волны не существует, разработано несколько методов, позволяющих оценивать начальные фазы отдельных отражений путем изменения условий эксперимента.

Мы лишь перечислим некоторые из таких методов, не останавливаясь на их содержании, поскольку это потребовало бы введения многих новых понятий и представлений.

1. Метод изоморфных замещений, основанный на сопоставлении значений $|F(hkl)|$ одного и того же отражения от двух или, лучше, трех изоструктурных соединений*.

2. Метод аномального рассеяния, основанный на сопоставлении амплитуд $|F(hkl)|$ и $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$, не равных друг другу в условиях, когда длина волны рентгеновского излучения близка к краю полосы поглощения одного из атомов исследуемого кристалла**.

3. Сочетание метода аномального рассеяния с энергодисперсионной методикой регистрации отражений, позволяющей сопоставлять значения $|F(hkl)|$, полученные при разных длинах волн. Особенно перспективно здесь использование синхротронного излучения.

* Подробнее см.: Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., Изд-во МГУ, 1960. Т. II. С. 524—528.

** Там же. С. 529—530.

4. Метод одновременных отражений, основанный на анализе изменения величины $|F(hkl)|$ при наличии и отсутствии одновременно отражений $h'k'l'$ и $h-h', k-k', l-l'$ (см. гл. II, § 6).

5. Электронографический метод получения дифракционного эффекта от текстурированной пленки вещества с варьированием толщины пленки или скорости электронов первичного пучка.

Все перечисленные методы предъявляют высокие требования к прецизионности измерения интенсивности. Кроме того, первые два применимы лишь в определенных условиях (наличие изоморфных пар, присутствие аномально рассеивающих атомов), а остальные три требуют специальной и очень точной аппаратуры, технически еще недостаточно разработанной. Очевидно также, что все они связаны с весьма трудоемкими процедурами. Поэтому такое экспериментальное определение начальных фаз возможно лишь по отношению к небольшому числу отражений.

Однако и это является весьма важным вкладом в решение проблемы, так как создает «стартовую» основу при работе статистическим методом. Составив все возможные триплетные соотношения между сильными отражениями и отобрав небольшую группу базовых отражений (из числа наиболее сильных и дающих наибольшее число триплетов), мы можем обойтись без процедуры задания случайных начальных фаз базовым отражениям, а попытаться определить их экспериментально. Начальные фазы остальных сильных отражений определяются из статистических соотношений по формулам (52) и (68). При этом отпадает и последующая процедура оценки «качества» разных вариантов начальных фаз по интегральным критериям типа Y_2 и Z_0 . Имеется лишь один вариант!

Такой подход к решению фазовой проблемы и определению кристаллической структуры представляется очень заманчивым при условии, что техническая разработка соответствующих приборов позволит проводить экспериментальное определение фаз наиболее ярких отражений достаточно быстро и с достаточной надежностью.

Паттерсоновский поиск фрагмента структуры с учетом статистических фазовых соотношений. Выше уже упоминалось о возможности использования априорных знаний о возможном строении структурных фрагментов при расшифровке паттерсоновских распределений. Первая стадия — поиск ориентации заданного фрагмента остается в прежнем виде: он проводится на основе анализа межатомной функции в ближайшем окружении начала координат пространства $R(uvw)$. Вторую стадию — поиск трансляционного положения фрагмента в ячейке можно видоизменить и значительно упростить, если опираться на требование минимальности триплетных фазовых инвариантов $\Phi^{(3)}$ для троек сильных отражений.

Будем перемещать фрагмент параллельно самому себе в разные точки ячейки. Для каждого из положений рассчитаем вклад фрагмента в структурные амплитуды $E_{\text{фр}}(H)$ «определяемых» (а следовательно, сильных) отражений. Предполагается, что заданный фрагмент структуры существенно «помогает» тройным произведением, составленным из сильных отражений, иметь большие значения, а структурным инвариантам $\Phi^{(3)}$ быть близкими к нулю. Поэтому «наилучшими» можно считать те позиции фрагмента в ячейке, которые дают наименьшие значения сумм $\Phi_{\text{фр}}(H) + \Phi_{\text{фр}}(H') + \Phi_{\text{фр}}(H+H')$ по всем рассматриваемым триплетам. Наименьшим значениям $\Phi^{(3)}$ отвечают наибольшие значения $\cos \Phi_{\text{фр}}^{(3)}$. Поэтому

в качестве критерия наилучшей позиции фрагмента можно взять максимальное значение взвешенной суммы:

$$Q =$$

$$= \frac{\sum |E(H)| |E(H')| |E(\bar{H} + \bar{H}')| \cos [\varphi_{\text{фр}}(H) + \varphi_{\text{фр}}(H') + \varphi_{\text{фр}}(\bar{H} + \bar{H}')] }{\sum |E(H)| |E(H')| |E(\bar{H} + \bar{H}')|}.$$

Нахождение максимума Q требует расчета $\varphi_{\text{фр}}(H)$ всех нужных отражений при всех перемещениях фрагмента по ячейке. Эта работа не столь трудоемкая, как это может показаться с первого взгляда. Если для некоторого исходного положения фрагмента его вклад в амплитуду отражения H равен $E_{\text{фр}}^0(H)$, то параллельный перенос фрагмента на вектор $\Delta \mathbf{r}$ требует лишь уменьшения этой величины на $\exp(2\pi i \mathbf{H} \Delta \mathbf{r})$:

$$E_{\text{фр}}(H) = E_{\text{фр}}^0(H) e^{i2\pi \mathbf{H} \Delta \mathbf{r}},$$

ибо все атомы смещаются на один и тот же вектор. Расчет вклада фрагмента в структурную амплитуду фактически производится лишь один раз. Впрочем, надо помнить, что его надо провести и для всех остальных фрагментов, размноженных элементами симметрии структуры, так что окончательный вид формулы определяется характером тригонометрических преобразований формулы структурной амплитуды в присутствии элементов симметрии (см. § 4, гл. IV). Целью расчета является извлечение из комплексной величины $E_{\text{фр}}(H)$ ее аргумента $\varphi_{\text{фр}}(H)$ и последующее сопоставление величины Q при разных положениях фрагмента.

Такая процедура поиска позиции заранее заданного фрагмента уже опробована и включена в качестве дополнения в комплекс программ SHELX-84 под кодовым названием PATSEE.

Область применения статистического метода. Центральная теорема А. М. Ляпунова, положенная в основу вывода статистических соотношений, строго говоря, справедлива лишь при равноценности вкладов независимых компонентов $g_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$ в суммарное распределение $E(hkl)$ и при равномерном распределении аргументов $hx_j + ky_j + lz_j$ по тригонометрическому кругу при переборе hkl .

Первому требованию в наибольшей степени подчиняются структуры с одинаковыми или почти одинаковыми атомами (близкие Z_j), второму — структуры, атомы которых имеют достаточно иррациональные координаты, с тем чтобы при переборе hkl суммы $2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ могли приобрести любые значения, а не набор нескольких рациональных долей периода. Из этого следует, что наилучшие результаты статистический метод должен давать применительно к структурам молекулярных органических соединений, где все атомы мало различаются по рассеивающей способности, а межатомные расстояния

(валентные и межмолекулярные) практически не связаны с параметрами решетки. К структурам с тяжелым атомом метод применим лишь при условии, что тяжелые атомы распределены по ячейке достаточно неравномерно. Статистический метод вовсе неприменим там, где тяжелые атомы (или тем более все атомы) размещаются в виде равномерной трехмерной сетки. Например, в кристалле NaF атомы Na и F имеют координаты 0, 0, 0 и $1/2, 0, 0$; и аргументы $2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ при переборе h, k, l приобретают лишь два значения тригонометрического круга: 0 и π . В этих условиях не может быть и речи о какой-либо близости набора $E(hkl)$ к гауссовому распределению*.

§ 9. Метод минимизации структурного функционала

Структурным функционалом называют величину

$$\Phi = \sum_{h,k,l} (|F(hkl)|_{\text{эксп}} - |F(hkl)|_{\text{выч}})^2. \quad (69)$$

Если в ячейке кристалла имеется n симметрически независимых атомов, то $F(hkl)_{\text{выч}}$, а следовательно, и само Φ является функцией $3n$ переменных. Функционал, следовательно, можно рассматривать как функцию, распределенную в пространстве $3n$ -измерений. Требуется найти такие значения координат, при которых $F(hkl)_{\text{выч}}$ были бы максимально близки к $F(hkl)_{\text{эксп}}$, т. е. найти глобальный (наиболее глубокий) минимум функционала Φ в этом пространстве, начав движение к нему из некоторой произвольной точки.

Решение задач такого типа возможно только с применением ЭВМ. Идея метода решения, предложенная И. М. Гельфандом и получившая название *метода оврагов*, заключается в следующем.

«Движение» начинается из точки пространства функционала, отвечающей некоторому произвольному набору координат независимых атомов, и производится все время в направлении наиболее крутого спуска. Величина шага должна быть достаточно большой, чтобы миновать мелкие неровности поверхности Φ (см. левую часть рис. 55, а) и чтобы общее время решения задачи не оказа-

* Фактически в этой структуре все $E(hkl)$ с h, k, l четными равны $g_{\text{Na}} + g_{\text{F}}$, а с h, k, l нечетными $g_{\text{Na}} - g_{\text{F}}$. Если Na находится в начале координат, знаки всех отражений положительны.

лось чрезмерно длительным. Однако шаг не должен быть настолько большим, чтобы возникла возможность проскочить глобальный минимум или достаточно мощный овраг, ведущий к этому минимуму. В новой точке снова определяется направление градиента, делается второй шаг и т. д., пока движение не замкнется в некоторой узкой области, отвечающей минимуму функционала (правая часть рис. 55, а). По идее каждый последующий шаг должен приводить к уменьшению величины Φ . Возрастание Φ на одном из шагов означает проскок через овраг на его противоположный склон (рис. 55, б).

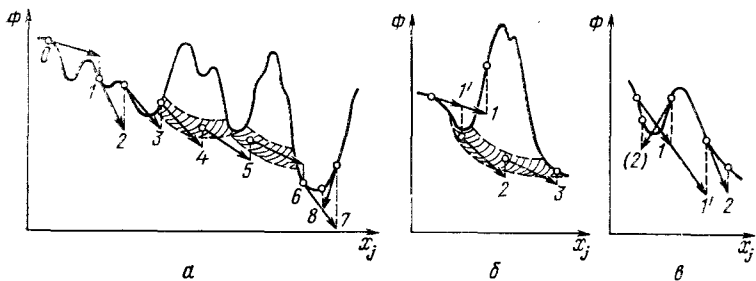


Рис. 55. Иллюстрация метода оврагов:

а — траектория движения, приводящая к глобальному минимуму; б — проскок через овраг, сокращение шага; в — замыкание в локальном минимуме, увеличение шага

В этом случае следует повторить последний шаг, сократив его размер, например, вдвое. Нащупав таким образом дно оврага, можно двигаться дальше прежними «полными» шагами. Наоборот, если движение «замкнулось» при некотором, явно недостаточно низком значении Φ , то требуется увеличить шаг, чтобы выйти за пределы локального минимума (рис. 55, в).

Вполне понятно, что метод оврагов применим только к функциям, удовлетворяющим основному требованию: к глобальному минимуму ведут «овраги» (по терминологии И. М. Гельфанда функция должна быть «хорошо организованной»). Применительно к структурным задачам функционал проявляет себя как хорошо организованная функция лишь при условии, что независимые переменные относятся не к отдельным атомам, а к большой массе атомов сразу и если число переменных не слишком велико. Этому требованию отвечают главным образом структуры, составленные из полиатомных фрагментов известной конфигурации.

Для примера на рис. 56 изображена молекула 1,3,5-тринитробензола. Форма и размеры бензольных колец, равно как нитрогрупп, хорошо известны. Конфигурация молекулы описывается, следовательно, лишь тремя параметрами: углами поворота плоскостей нитрогрупп относительно плоскости бензольного кольца вокруг связей $C-N$. Кристаллическая структура в целом определяется девятью параметрами: координатами x , y , z центра бен-

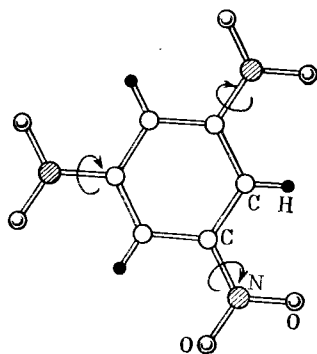


Рис. 56. Молекула 1,3,5-тринитробензола

зольного кольца в ячейке, его эйлеровыми углами φ , ψ , χ и упомянутыми углами поворота δ_1 , δ_2 и δ_3 . В начале процесса минимизации последние можно даже не варьировать, задав их равными нулю, и лишь после достижения достаточно низкого уровня по Φ присоединить к остальным шести переменным.

Правильность движения к глобальному минимуму следует контролировать не только по понижению функционала Φ (или уменьше-

нию R -фактора), но с определенными интервалами и по изменению (прояснению) характера получаемого распределения электронной плотности. Необходимость этого связана, в частности, с тем, что во многих случаях функционал Φ имеет несколько достаточно глубоких минимумов, из которых лишь один (естественно, самый глубокий) отвечает реальной структуре.

На первый взгляд, метод минимизации функционала менее перспективен, чем метод межатомной функции или статистический метод, поскольку требует априорного знания архитектуры отдельных фрагментов структуры. И действительно, при расшифровке структур средней сложности метод минимизации явно уступает и в общности подхода и в надежности двум другим и пользоваться им вряд ли целесообразно.

Следует, однако, обратить внимание на то, что и паттерсоновский, и статистический методы, взятые в отдельности, ограничены в своих возможностях структурами определенной степени сложности. С увеличением числа атомов N в элементарной ячейке число максиму-

мов паттерсоновской ячейки $N(N-1)$ становится настолько большим, что они начинают сливаться, и распределение $P(u, v, w)$ перестает быть информативным*. Одновременно с ростом N уменьшается и среднее значение структурного произведения $X_{H,H'}$, поскольку уменьшаются значения долевых коэффициентов g_j^{**} . А это значит, что относительное число «слабых» структурных произведений $X_{H,H'}$ возрастает и убедительность статистического определения знаков (и тем более начальных фаз) отражений понижается.

Между тем метод минимизации структурного функционала можно применять к все более сложным структурам определенных химических классов, коль скоро результаты предшествующих структурных исследований дают основу для конструирования деталей строения молекул более сложного состава. В этом методе неизвестными являются лишь те параметры, которые добавляются при исследовании каждой новой структуры в ряду химически родственных соединений. Поэтому в принципе метод минимизации не ограничен рамками структур определенной сложности. В этом его преимущество.

В целом же в отношении сложных структур, не поддающихся расшифровке стандартными приемами, наиболее надежен, по-видимому, путь комбинированного применения различных методов анализа. Для фиксации координат тяжелых атомов используется паттерсоновское распределение. Учет вклада тяжелых атомов в структурные амплитуды может усилить действенность статистического метода оценки начальных фаз этих амплитуд. Априорные данные о строении отдельных фрагментов могут, с одной стороны, облегчить более глубокий анализ паттерсоновского распределения, с другой — включить в общую схему анализа минимизацию струк-

* Исключения составляют сложные структуры с относительно малым числом тяжелых атомов. Для фиксации координат тяжелых атомов метод межатомной функции незаменим независимо от общей сложности структуры.

** Среднее $\bar{X}_{H,H'} = \sum_j \bar{g}_j^3$. И так как долевые коэффициенты меньше единицы и уменьшаются при увеличении числа атомов (поскольку $g_j = \frac{f_j}{\left(\sum_{i=1}^N f_i^2\right)^{1/2}}$), то $\bar{X}_{H,H'}$ также уменьшается с возрастанием N и притом довольно быстро.

турного функционала. Словом, способов комбинирования трех основных методов расшифровки и различных специальных приемов, созданных на их основе, может быть очень много. С накоплением опыта, вероятно, выкристаллизуются определенные схемы и комбинации приемов анализа сложных структур (адекватные уровню развития вычислительной техники). Об этом, в частности, свидетельствует становление приемов структурного анализа в такой специфической области, как химия белков. Здесь широко используется метод фиксации позиции тяжелых атомов, специально вводимых в белок, сравнение паттерсоновских распределений для ряда изоструктурных производных белка, выявление знаков (начальных фаз) структурных амплитуд путем статистической обработки данных о разности единичных амплитуд в изоструктурных парах (метод изоморфного замещения). На определенной стадии анализа привлекаются и априорные сведения о геометрическом строении отдельных группировок, входящих в состав белка*.

§ 10. Уточнение координатных и других параметров структур

После выявления всех атомов в процессе последовательного очищения распределения электронной плотности исследователь переходит к уточнению координат атомов с учетом различных побочных факторов, влияющих на интенсивность дифракционных лучей. Обычно уточнение проводится классическим методом наименьших квадратов (МНК).

Основу составляет все тот же лишь слегка видоизмененный структурный функционал

$$\Phi_w = \sum_H w_H (|F_{\text{э}}| - |F_{\text{в}}|)^2, \quad (70)$$

где $|F_{\text{э}}|$ — сокращенная запись $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$, $|F_{\text{в}}|$ — аналогичная запись $|F(hkl)|_{\text{выч}}$; H означает h, k, l . Весовые множители w_H предполагаются пропорциональными точности измерения интенсивности соответствующих отражений.

Обозначим координаты x_j, y_j, z_j всех n независимых атомов ячейки, а также другие возможные параметры,

* Более детальную характеристику специфических методов структурного анализа белков см. в кн.: Бландела Т., Джонсон Л. Кристаллохимия белка. М., Мир, 1979.

влияющие на $F(hkl)_{\text{выч}}$, одним и тем же символом ξ_i , где $i=1, 2, \dots, 3n, \dots, q$.

Задача заключается в нахождении значений ξ_i , отвечающих минимуму функционала Φ , т. е. в решении системы уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3n, \dots, q). \quad (71)$$

Поскольку искомые параметры входят в $F(hkl)_{\text{выч}}$, система приводится к виду

$$\sum_H w_H (|F_{\text{э}}| - |F_{\text{в}}|) \frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3n, \dots, q). \quad (72)$$

В общем виде система не решается, так как искомые координатные параметры находятся в аргументах тригонометрических функций, из которых построены $F(hkl)_{\text{выч}}$ *. Можно, однако, воспользоваться тем, что приближенное решение структуры уже найдено, следовательно, известны значения ξ_i^0 , достаточно близкие к искомым ξ_i . Поэтому, разложив $|F(hkl)_{\text{выч}}|$ в ряд Тейлора, можно оборвать его на втором члене:

$$|F_{\text{в}}|_{\text{min}} = |F_{\text{в}}|_0 + \sum_{k=1}^q \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_k} \right)_0 \Delta \xi_k, \quad (73)$$

где $\Delta \xi_k = \xi_k - \xi_k^0$. Такое приближение означает, что в пределах изменения параметров функция $|F_{\text{в}}|$ меняется линейно и, следовательно,

$$\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} = \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} \right)_0, \quad (74)$$

где $\left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} \right)_0$ — значение производной при параметрах ξ_i^0 . Подставив (73) в (72) и учтя (74), получим

$$\begin{aligned} & \sum_H w_H (|F_{\text{э}}| - |F_{\text{в}}|) \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} \right)_0 - \\ & - \sum_{k=1}^q \left\{ \sum_H w_H \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} \right)_0 \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_k} \right)_0 \right\} \Delta \xi_k = 0. \end{aligned} \quad (75)$$

* Именно поэтому в методе минимизации структурного функционала приходится идти наощупь, анализируя направление градиента при каждом шаге движения к минимуму.

Обозначив

$$\sum_H w_H (|F_3| - |F_B|) \left(\frac{\partial |F_B|}{\partial \xi_l} \right)_0 = c_l, \quad (76)$$

$$\sum_H w_H \left(\frac{\partial |F_B|}{\partial \xi_i} \right)_0 \left(\frac{\partial |F_B|}{\partial \xi_k} \right)_0 = a_{ik}, \quad (77)$$

получим систему из q линейных уравнений * вида

$$\sum_{k=1}^q a_{ik} \Delta \xi_k - c_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, q), \quad (78)$$

что позволяет найти значения всех $\xi_k = \xi_k^0 + \Delta \xi_k$.

Естественно, что обрыв ряда Тейлора на первых членах, а также изменение начальных фаз отражений при уточнении координат заставляют повторять уточнение несколько раз, т. е. делают процесс итерационным. Поскольку, однако, мы имеем дело с чисто математической процедурой, весь этот процесс может быть полностью автоматизирован.

Помимо первых $3n$ параметров ξ_k , отвечающих координатам x_j, y_j, z_j , обычно уточняются константы тепловых колебаний атомов и константа приведения $|F(hkl)|_{\text{эксн}}$ к абсолютной шкале — к тем же электронным единицам, в которых рассчитывается $|F(hkl)|_{\text{выч}}$.

Тепловые колебания атомов «размазывают» усредненную по времени электронную плотность атомов, что видоизменяет атомные кривые $f(\sin \theta/\lambda)$ (рис. 57). Соответствующие поправки к f_i имеют вид

$$\tau_j = e^{-B_j (\sin \theta/\lambda)^2}, \quad (79)$$

если тепловые колебания изотропны, и

$$\tau_j = e^{-\{(b_{11})_j h^2 + (b_{22})_j k^2 + (b_{33})_j l^2 + (b_{12})_j hk + (b_{13})_j hl + (b_{23})_j kl\}}, \quad (80)$$

*В матричной записи $A \Delta \Xi = C$, где

$$A — \text{матрица нормальных уравнений} \quad \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots \\ a_{21} & a_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & a_{qq} \end{pmatrix}; \quad \Delta \Xi — \text{опре-}$$

$$\text{деляемый вектор} \quad \begin{pmatrix} \Delta \xi_1 \\ \Delta \xi_2 \\ \vdots \\ \Delta \xi_q \end{pmatrix}; \quad C — \text{вектор правых частей} \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_q \end{pmatrix}.$$

если колебания анизотропны.

Эти поправки входят в состав $|F(hkl)|_{\text{выч}}$ как множители при f_i :

$$F(hkl) = \sum_j^N \tau_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (81)$$

Уточняемыми параметрами служат константы B_j (всего n констант) или константы $(b_{rs})_j$ (всего $6n$ констант).

Для учета константы приведения к абсолютной шкале (масштабного коэффициента K) в принципе следует заменить $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$ на $K|F(hkl)|_{\text{эксп}}$. Но для того чтобы все уточняемые параметры ξ_k входили в одну и ту же функцию, минимизируется функционал

$$\Phi' = \sum_H w \left(|F_H| - \frac{1}{K} |F_B| \right)^2. \quad (82)$$

Таким образом на каждом шаге итерации требуется составить квадратную матрицу коэффициентов a_{ik} и линейную c_i порядка $4n+1$ в изотропном приближении и $9n+1$ в анизотропном приближении.

В прецизионных исследованиях помимо тепловых колебаний атомов учитывается (и уточняется) также ряд других побочных факторов, воздействующих на интенсивность дифракционных лучей, в частности, параметры эмпирической формулы, учитывающей вторичную экстинкцию (см. гл. IV, § 1).

При уточнении структуры средней сложности, скажем, содержащей 30 независимых атомов, с учетом анизотропии тепловых колебаний число уточняемых параметров превышает 270. Это означает, что на каждом шаге итерационного процесса требуется определить коэффициенты матрицы a_{ij} 270-го порядка, т. е. около 53 тыс. констант. Если же число независимых атомов приближается к сотне, то число коэффициентов a_{ij} превышает уже 800 тыс. Поэтому при отсутствии сверхмощных ЭВМ приходится заботиться об упрощении расчетной процедуры и прибегать к приближениям диагональных и блок-диаго-

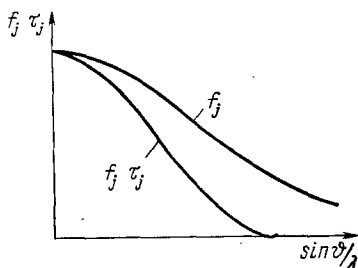


Рис. 57. Изменение кривой атомного рассеяния при введении температурной поправки

нальных матриц. Основой такого упрощения служит то обстоятельство, что, как правило, диагональные члены матрицы A значительно больше недиагональных: $a_{ii} \gg a_{ij}$ с $i \neq j$. Это и позволяет воспользоваться «диагональным» приближением, т. е. условно принять, что все недиагональные члены матрицы равны нулю. Естественно, что это несколько огрубляет результаты уточнения и, следовательно, увеличивает общее количество последовательных итераций.

Анализ физического смысла коэффициентов a_{ij} приводит к выводу, что условие $a_{ii} > a_{ij}$ с $i \neq j$ выполняется не всегда. Это относится прежде всего к тем i и j , которые отвечают трем координатам x, y, z или к шести константам тепловых колебаний одного и того же атома. То же может относиться и к параметрам атомов, образующих тесную жесткую группу, например к атомам бензольного кольца (ибо смещение одного из них вызывает, естественно, и смещения всех остальных атомов кольца). Здесь также не рекомендуется пренебрегать недиагональными членами матрицы A . Все это приводит к промежуточному варианту расчета (промежуточному и по трудоемкости и по точности результата) — к «блок-диагональному» приближению расчета матрицы A . Схематически такую матрицу можно представить в виде

$$A = \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{c} a_{11} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} a_{1q} \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} a_{qq} \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array}$$

Коэффициенты a_{ij} , попадающие в незаштрихованные области, считаются равными нулю.

Следует, впрочем, помнить, что блок-диагональная схема не гарантирует близость к нулю всех неучтенных недиагональных элементов матрицы a_{ij} , т. е. отсутствие корреляции между параметрами, включенными в разные блоки. Если такая (незамеченная) корреляция имеется, то уточнение может оказаться иллюзорным: значения коэффициентов a_{ij} одного блока могут измениться за счет коэффициентов другого блока, а не за счет приближения к «истине». Простейшим примером может служить корреляция

ляция между константой приведения к абсолютной шкале K и усредненной по всем атомам константой B тепловых колебаний. Если обе эти поправки рассматривать как единичные матрицы, то они неизбежно будут искажать друг друга, так как обе монотонно (хотя и по разному закону) изменяют амплитуды всех отражений, т. е. действуют на весь массив отражений более или менее одинаково. Обе эти константы следует всегда включать в один блок.

Выше (гл. II, § 7) уже отмечалось, что для уточнения структурных параметров можно использовать и данные порошковой дифрактометрии (особенно при полнопрофильном анализе дифрактограммы). Этот метод имеет и некоторые преимущества перед монокристалльным: точнее (и проще) учитывается поглощение лучей в исследуемом образце, исчезает необходимость вводить поправку на экстинкцию. Однако возможности и точность полнопрофильного анализа порошковой дифрактограммы тем ниже, чем сложнее структура (чем больше наложений линий на дифрактограмме). Поэтому этот метод наиболее перспективен для сильнопоглощающих соединений с не слишком большими параметрами решетки (а также, естественно, для веществ, не дающих монокристаллов вообще, при условии, что их атомное строение в принципе известно на основе изоструктурности).

§ 11. Обработка результатов исследования

Основная задача почти каждого структурного исследования заключается в выявлении общего структурного мотива взаимного расположения атомов и в определении конфигурации отдельных фрагментов структуры — молекул, молекулярных ионов, координационных полимеров и др.

Составной частью описания структурного мотива и строения фрагментов структуры является их графическое изображение. Как, правило, используются три способа изображения: 1) в виде проекций элементарной ячейки (или ее независимой области) на одну или несколько координатных плоскостей (рис. 58, *а*); в виде рисунка модели интересующего исследователя фрагмента (рис. 58, *б*), часто с изображением вместо атомов эллипсоидов их тепловых колебаний (рис. 58, *в*); 3) в виде стереоскопической пары, изображающей ячейку или ее фрагмент в двух слегка различных проекциях, что

позволяет отчетливо видеть детали пространственного размещения атомов при помощи простейшего стереоскопа (рис. 58, *г*).

Помимо качественного описания результатов, существенны также и различные количественные характеристики геометрии фрагментов структуры. К таковым относятся, в первую очередь, межатомные расстояния и валентные углы.

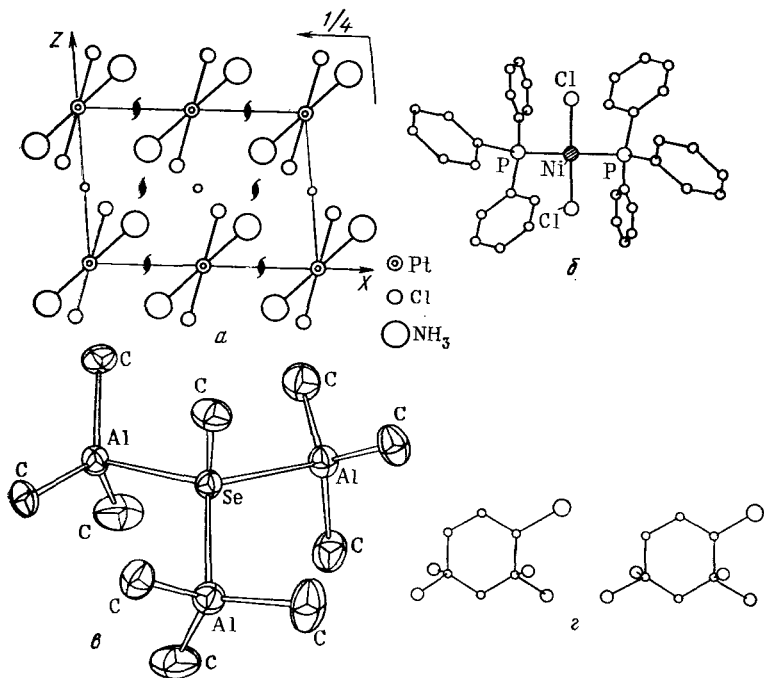


Рис. 58. Способы изображения результатов структурного анализа: *а* — проекция элементарной ячейки $\text{trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$; *б* — изображение молекул $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$; *в* — фрагмент структуры с эллипсоидами тепловых колебаний атомов (ион $[\text{MeSe}(\text{AlMe}_3)_3]^-$); *г* — стереоскопическая пара изображений молекулы 2-бром-3,3,5,5-тетраметилциклогексана

Расчетные формулы последних выводятся на основе общих соотношений аналитической геометрии и тригонометрии. Вектор, связывающий два атома с координатами $x_1y_1z_1$ и $x_2y_2z_2$, определяется как

$$\mathbf{r}_{12} = \Delta x_{12}\mathbf{a} + \Delta y_{12}\mathbf{b} + \Delta z_{12}\mathbf{c},$$

где $\Delta x_{12} = x_2 - x_1$, $\Delta y_{12} = y_2 - y_1$, $\Delta z_{12} = z_2 - z_1$. Отсюда получим

$$r_{12}^2 = (\mathbf{r}_{12} \mathbf{r}_{12}) = \Delta x_{12}^2 a^2 + \Delta y_{12}^2 b^2 + \Delta z_{12}^2 c^2 +$$

$$+ 2\Delta x_{12}\Delta y_{12}ab \cos \gamma + 2\Delta x_{12}\Delta z_{12}ac \cos \beta + 2\Delta y_{12}\Delta z_{12}bc \cos \alpha. \quad (83)$$

Валентный угол между векторами $\mathbf{r}_{12}$ и $\mathbf{r}_{13}$ определяется решением треугольника:

$$\cos \varphi = \frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}r_{13}}. \quad (84)$$

Из других количественных характеристик чаще всего приходится иметь дело с установлением значений отклонения атомов некоторого фрагмента от общей плоскости. Задача ставится следующим образом: требуется найти плоскость, которая в среднем отклонялась бы минимально от заданной совокупности точек. Решается она методом наименьших квадратов. Пусть искомая плоскость определяется уравнением

$$Ax + By + Cz + D = 0.$$

Положение атомов задается их координатами x_i , y_i , z_i . Некоторый i -й атом отклоняется от плоскости на величину

$$t_i = Ax_i + By_i + Cz_i + D. \quad (85)$$

Составим функционал $L = \sum_i t_i^2$ и будем искать параметры A , B , C , D плоскости, делающей этот функционал минимальным. Требуется, следовательно, приравнять нулю четыре частных производные L по A , B , C и D и решить полученную систему уравнений относительно этих параметров. После этого соотношение (85) позволяет найти отклонение от плоскости любого атома (как из совокупности, взятой за основу, так и любого другого атома).

В конкретных структурных исследованиях возникают и другие частные геометрические задачи, рассматривать которые мы здесь не будем.

Важным вопросом, возникающим при обработке результатов, является оценка их точности. В качестве общей, в известной степени условной характеристики точности структурного анализа используется фактор расходимости, даваемый формулой (43).

Обычно считается, что структура с заключительным значением R -фактора на уровне 0,2 определена с низкой точностью: значению $R \cong 0,08$ отвечает средняя точность:

при $R \cong 0,05 \div 0,04$ структура определена с хорошей точностью, при $R \leq 0,2$ — прецизионно*.

Несколько иной смысл имеет другая общая характеристика результата структурного исследования, так называемый *показатель добротности* S , определяемый формулой

$$S = \left\{ \frac{\sum_{hkl} w_{hkl} [|F(hkl)|_э - |F(hkl)|_в]^2 }{Q - q} \right\}^{1/2}, \quad (86)$$

где Q — общее число отражений, использованных при уточнении структуры, а q — число уточняемых параметров. Смысл этого показателя заключается в следующем. Весовые множители w_{hkl} обратно пропорциональны квадратам вероятных погрешностей в измерении $|F(hkl)|_э$, соответствующих отражений $\sigma(|F(hkl)|_э)$. Поэтому члены суммы, стоящей в числителе, $w_{hkl}[|F(hkl)|_э - |F(hkl)|_в]^2$ в принципе должны варьировать вокруг значения, равного единице, а сумма по всем отражениям Q , деленная на $Q - q$, должна быть немного больше единицы. Если показатель добротности значительно превышает единицу, то это свидетельствует либо о заниженной оценке вероятных погрешностей (которые рассчитываются по определенным формулам для случайных ошибок), либо о наличии в эксперименте незамеченных систематических ошибок, увеличивающих разности $|F(hkl)|_э - |F(hkl)|_в$.

Существенны, однако, не только (и не столько) эти общие характеристики, но значения вероятной погрешности определения каждого из параметров структуры: координат атомов, констант тепловых колебаний, межатомных расстояний и валентных углов.

Имеется два основных источника погрешностей. Первый — ошибки (случайные и систематические), вносимые при оценке интенсивности отражений и при их первичной обработке [при переходе от $I(hkl)$ к $|F(hkl)|_{экс}$], требующей учета ряда побочных факторов. Второй — ошибки той модели, которая используется при конструировании $F(hkl)_{выч}$; в частности, имеется в виду исполь-

* Условность этого критерия видна из следующего обстоятельства. Точность определения координат тем ниже, чем меньше отражений используется для их определения. Но R -фактор при значительном сокращении числа отражений не возрастает, а уменьшается. Ведь в пределе, когда число отражений берется равным числу определяемых параметров, он должен автоматически сводиться к нулю.

зование стандартных и изотропных значений атомных амплитуд f_j и гармонического приближения фактора тепловых колебаний τ_j .

Поскольку ошибки первого типа сказываются на $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$, а второго на $F(hkl)_{\text{выч}}$, принято считать, что в хорошем приближении погрешность, вносимая в общий результат отдельной структурной амплитудой, пропорциональна разности $|F(hkl)|_{\text{эксп}} - |F(hkl)|_{\text{выч}}$. На этой основе и конструируются формулы вероятных погрешностей в координатах атомов. В соответствии с общей теорией вероятных погрешностей для стандартных отклонений (вероятных погрешностей) в параметрах, получаемых по МНК, имеем

$$\varepsilon(\xi_i) = \left\{ \frac{b_{ii}}{Q - q} \sum_{hkl} w_{hkl} [|F(hkl)|_{\text{э}} - |F(hkl)|_{\text{в}}]^2 \right\}^{1/2} = b_{ii}^{1/2} S. \quad (87)$$

Здесь b_{ii} — диагональный элемент матрицы B , обратной матрице нормальных уравнений A (см. § 10), т. е.

$$b_{ii} = \frac{A_{ii}}{|A|}, \quad (88)$$

где $|A|$ — детерминант, составленный из коэффициентов a_{ik} , а A_{ii} — его «алгебраическое дополнение», т. е. детерминант, полученный вычеркиванием i -й строки и i -го столбца.

Стандартные отклонения в расстояниях и углах определяются по стандартным отклонениям в координатах в соответствии с обычными формулами теории вероятных погрешностей.

Вероятная погрешность в расстоянии между атомами 1 и 2 с координатами $x_1 y_1 z_1$ и $x_2 y_2 z_2$

$$\varepsilon(r_{12}) = \{ [\varepsilon(x_1)^2 + \varepsilon(x_2)^2] \cos^2 \alpha_x + [\varepsilon(y_1)^2 + \varepsilon(y_2)^2] \cos^2 \alpha_y + \\ + [\varepsilon(z_1)^2 + \varepsilon(z_2)^2] \cos^2 \alpha_z \}^{1/2}, \quad (89)$$

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ — направляющие углы вектора $\mathbf{r}_{12}$.

Вероятные погрешности в значении угла между векторами $\mathbf{r}_{12}$ и $\mathbf{r}_{13}$, приведенными из атома 1 в атомы 2 и 3,

$$\varepsilon(\varphi) = \left\{ \frac{\varepsilon^2(2)}{r_{12}^2} + \frac{\varepsilon^2(3)}{r_{13}^2} + \frac{r_{23}^2}{r_{12}^2 r_{13}^2} \varepsilon^2(1) \right\}^{1/2}, \quad (90)$$

где $\varepsilon(1)$, $\varepsilon(2)$ и $\varepsilon(3)$ — среднеквадратичные (по трем координатам) стандартные отклонения в позициях атомов 1, 2 и 3.

Следует напомнить, что стандартное отклонение (дисперсия) по своему физическому смыслу — лишь доверительный предел. О реальности различия двух расстояний r_{12} и r_{34} , отличающихся на $\varepsilon(r)$, можно говорить лишь с 68,3-процентной вероятностью. Если разница достигает 1,96 ε , вероятность того, что она реальна, возрастает до 95%; при разнице в 2,58 ε — до 99%. В структурных исследованиях принято вообще не обсуждать физического смысла тех различий в параметрах, которые лежат в пределах стандартных отклонений. Различия, достигающие удвоенной вероятной погрешности, обсуждаются лишь в определенных условиях, например, когда они подтверждаются аналогичными различиями в других родственных структурах или другими стереохимическими закономерностями. Различия, превышающие утроенную погрешность, считаются реальными всегда. Если же полученное различие представляется физически невероятным, делается оговорка о занижении оценки погрешности всех параметров при использовании общих формул в данных конкретных условиях.

§ 12. Автоматизация рентгеноструктурных расчетов

Все три основные компоненты рентгеноструктурного анализа — аппаратура для получения дифракционных данных, математические методы расшифровки и уточнения кристаллической структуры и вычислительная техника — достигли такого уровня, когда полная автоматизация структурного анализа кристаллов становится вполне разрешимой (и решаемой) задачей. В общем виде система такой полной автоматизации должна включать все четыре стадии структурного исследования: эксперимент, расшифровку структуры, уточнение и анализ результатов (включая их графическое представление).

Возможности автоматизации рентгеновского эксперимента были кратко рассмотрены в гл. III. ЭВМ, управляющая дифрактометром, решает все предварительные задачи кристаллографического характера [определяет ориентацию кристалла, определяет и уточняет параметры решетки, определяет дифракционную группу симметрии (см. гл. III, § 2), находит установочные углы для всех отражений и приводит в действие дифрактометр]. Дифрактометр измеряет интенсивность отражений и фона. Управляющая ЭВМ подвергает их первичной обработке. Кроме того, в ее функцию может входить отбраковка и

исправление дефектов в измерении отражений таких, как перекося фона с двух сторон от отражения, центральное положение пика интенсивности в области измерения и др.

Выходные данные дифрактометра — перечень индексов и значений $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$ всех выявленных отражений — либо передаются непосредственно в обрабатывающую ЭВМ, либо, при отсутствии прямой связи с ней, записываются на перфокартах, перфоленте, магнитной ленте, или на дискете которые переносятся в обрабатывающую ЭВМ как входные данные для последующих расчетов.

Рентгеноструктурные расчеты, вообще говоря, весьма трудоемки. Они включают вычисление тройных рядов Фурье, содержащих несколько тысяч членов, повторяемое для десятка или даже сотни тысяч точек элементарной ячейки; вычисление обратных интегралов Фурье (структурных амплитуд) опять же для нескольких тысяч отражений; вычисление компонент квадратных матриц, порядок которых может превышать 100×100 ; решение соответствующих систем линейных уравнений и многие другие расчеты. Подавляющее большинство этих вычислительных операций — составная часть итерационных процессов: операции должны повторяться несколько (иногда до десятка) раз.

Для решения структурных задач составляются комплексы программы с системой задания исходных данных и кодирования результатов, что позволяет легко варьировать последовательность их подключения друг к другу и тем самым видоизменять общую схему расшифровки структуры. В принципе возможна полная автоматизация всего структурного исследования, начиная от получения экспериментальных данных в дифрактометре и кончая выдачей результатов анализа структуры. Следует, однако, иметь в виду, что такая автоматизация осуществима лишь по отношению к структурам со сравнительно небольшим числом независимых атомов и лишь при удачном выборе опорных параметров процесса последовательных приближений (опорных отражений или атомов). Такая ситуация — сравнительно редкий случай (см. гл. II, § 11).

Наиболее удобна для автоматизации схема, основанная на статистическом методе определения знаков или начальных фаз структурных амплитуд. Все действия, связанные с составлением и комбинаторикой структурных произведений, не требуют вмешательства оператора.

Пользуясь статистическими критериями ЭВМ отбирает несколько наиболее вероятных вариантов знаков (начальных фаз) структурных амплитуд и для каждого из них строит первое распределение электронной плотности.

Анализ этих распределений представляет для ЭВМ наиболее сложную задачу, так как именно здесь обычно требуется вмешательство интеллекта и интуиции исследователя: необходимо правильно отобрать те максимумы электронной плотности, которые отвечают реальным атомам, правильно распределить разные атомы по этим максимумам, проявить достаточную осторожность, чтобы не задать сразу слишком много атомов и не утопить правильную основу структуры в ошибочных деталях. Тем не менее, как показывает опыт, и эти задачи, в принципе могут решаться с помощью ЭВМ без вмешательства экспериментатора. Вычислительная машина находит координаты всех наиболее мощных максимумов, распределяет их по мощности, анализирует расстояния между ними, отбрасывая те, которые оказываются чрезмерно сближенными с соседями, и приписывает каждому из отобранных максимумов определенный атомный номер (из числа тех элементов, которые входят в состав исследуемого соединения) в порядке их убывания по мощности максимума и по атомному числу.

После этого все готово для второй стадии — постепенного увеличения количества «опознанных» атомов в процессе последовательных приближений. Если на каком-то этапе R -фактор не уменьшается, а возрастает, ЭВМ возвращается к одной из предшествующих итераций и заменяет один или несколько учтенных ранее максимумов на другие, еще не учитывавшиеся, и далее продолжает тот же процесс, пока не будет достигнут достаточно низкий уровень R -фактора.

Автоматизация возможна в принципе и при проведении исследования на основе паттерсоновской функции. Легко автоматизируется метод тяжелого атома. Здесь задача заключается лишь в том, чтобы выявить в $P(uvw)$ комбинации пиков, отвечающих тяжелым атомам, связанным между собой операциями симметрии. ЭВМ выявляет все наиболее мощные пики и с учетом пространственной группы кристалла отбирает из них нужную комбинацию (или несколько таких комбинаций). По координатам u, v, w отобранных пиков определяются координаты x, y, z тяжелых атомов, после чего начинается вторая стадия работы ЭВМ [расчет $F(hkl)$ и $\rho(xyz)$].

Как уже отмечалось, существуют и другие, более сложные схемы автоматизации анализа межатомной функции, основанные на суперпозиционном методе перехода от $P(u)$ к $\rho(r)$.

Автоматизация третьей стадии анализа — уточнения координат и констант тепловых колебаний по МНК — не представляет принципиальных трудностей.

Естественно, что в состав комплекса автоматического анализа структуры входят и программы обработки результатов (расстояния, углы, отклонения от плоскостей погрешности и т. д.), а также сервисные программы — составление удобных таблиц сравнения $|F(hkl)|_{\text{эксп}}$ и $|F(hkl)|_{\text{выч}}$, таблиц координат атомов с вероятными погрешностями и т. д.

ЭВМ может также давать чертежи проекций структуры в стереоскопических парах любых ее фрагментов. При наличии в комплексе ЭВМ графопостроителя типа дисплей возникает возможность менять ракурс проектирования этого фрагмента в стереоскопической паре и тем самым выбрать для печати наиболее удобную ориентацию фрагмента.

При благоприятном стечении обстоятельств структура средней сложности может быть полностью установлена за 10—20 ч почти без вмешательства исследователя, так что при публикации к материалам, выдаваемым на печать ЭВМ, остается добавить лишь небольшое словесное описание полученного структурного мотива*.

Следует, однако, подчеркнуть, что гораздо чаще исследователю приходится многократно вмешиваться в ход определения структуры, так как в программу ЭВМ невозможно вложить все нюансы и ситуации промежуточных стадий расшифровки, которые могут потребовать интеллектуального анализа.

* В нашей стране используются как комплексы программ, созданные советскими специалистами, так и лучшие варианты зарубежных комплексов. К первым относятся, в частности, комплекс AREN (В. И. Андрианов), комплекс «Кристалл-Фортран» (Н. М. Андрушевский, Б. М. Щедрин), универсальный комплекс «Кристалл» (А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин), комплекс программ для прямых методов (Л. П. Соловьева, В. И. Андрианов). Ко вторым относятся комплексы MULTAN-1975, SHELX-1986, а также комплексы, разработанные для ЭВМ, комплектующих дифрактометры Николет (комплекс XTL для машины Nova-1200 и EXTL для машины Eclips, комплекс SHELXTL) и дифрактометры типа CAD-4 фирмы Нониус (комплекс PATSEE).

Очень часто на промежуточной стадии выявления отдельных атомов возникают недоразумения, уводящие экспериментатора с правильного пути. Иногда недоразумение возникает из-за неоднозначности выбора пространственной группы в рамках данной дифракционной группы. Еще больше неприятностей экспериментатору доставляет двойникование в исследуемом образце, распознать которое удастся далеко не сразу. Очень распространена ситуация, когда структура «не хочет» уточняться: R -фактор остается высоким, хотя, казалось бы, все атомы размещены вполне надежно. Причина этого, как правило, заключается в той или иной незаметной ошибке, сделанной на предшествующей стадии расшифровки: неправильно распознаны атомы разных элементов (переставлены местами), не учтены молекулы кристаллизационной воды, не учтена возможная неупорядоченность в размещении атомов или ориентационная неупорядоченность отдельных групп (например, ионов ClO_4^-) и т. д. Вследствие всех этих причин исследование отдельных структур может потребовать не нескольких дней или недель, а одного-двух месяцев.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. ЗАДАЧИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА В ХИМИИ

Изложение основ рентгеноструктурного анализа кристаллов было бы неполным без обсуждения его роли и места в системе современных физико-химических методов изучения вещества и его значения для решения химических задач. Прежде всего необходимо выяснить, в чем заключаются преимущества и недостатки рентгеноструктурного анализа по сравнению с другими родственными дифракционными методами — электронографическим и нейтронографическим. Далее следует сопоставить возможности дифракционных методов изучения строения вещества в разных агрегатных состояниях и прежде всего рентгеноструктурного анализа кристаллов, рентгенографии стекол и жидкостей и электронографии газов.

Значение рентгеноструктурного анализа для химии в целом достаточно очевидно. Полезно, однако, рассмотреть более детально, какие именно проблемы структурной химии и каким образом решаются в ходе рентгеноструктурных исследований наиболее успешно.

И, наконец, особого внимания заслуживает применение прецизионного рентгеноструктурного анализа кристаллов для изучения распределения электронной плотности по атомам и между атомами. Все перечисленные вопросы кратко рассматриваются на последующих страницах.

§ 1. Сравнительные возможности рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и электронографии кристаллов

Описанные основы структурного анализа кристаллов, его математический аппарат и частные методические схемы исследований, вообще говоря, одинаково применимы как в рентгеноструктурном (РСА), так и в электронографическом (ЭСА) и нейтронографическом (НСА) структурном анализе. Все три метода основаны на одном об-

шем эффекте — дифракции воли, пропускаемых через кристалл, — и различаются лишь сущностью тех элементарных актов рассеяния, из которых складывается дифракция. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов (ядра атомов в этом рассеянии практически не участвуют). Поток электронов рассеивается в электромагнитном поле атомов, т. е. на электростатическом потенциале, создаваемом ядрами и электронами атомов. Поток нейтронов рассеивается только ядрами атомов. Однако как технические, так во многих отношениях и принципиальные возможности этих трех родственных методов далеко неодинаковы.

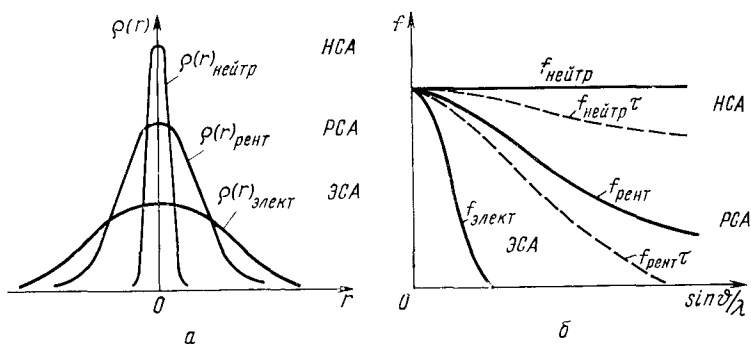


Рис. 59. Сравнение трех дифракционных методов:
 а — степень размытости максимумов плотности; б — ослабление рассеяния с увеличением $\sin \theta / \lambda$

Степень размытости максимумов рассеивающей материи. В отдельно взятом (изолированном) атоме ядро занимает очень небольшой объем; даже с учетом тепловых колебаний «ядерная плотность» представляется весьма острым максимумом. Максимум электронной плотности всей совокупности оболочек атома размыт значительно сильнее. Электростатическое поле ядра и электронов ослабляется при удалении от центра атомов еще медленнее (рис. 59, а). Это различие сохраняется, естественно, и в кристалле. Поэтому конечная точность фиксации координат ядер в нейтронографии, центров тяжести электронного облака в рентгеноструктурном анализе и максимумов силового поля в электронографии существенно разная и понижается в ряду

$$\text{HCA} > \text{PCA} > \text{ЭСА}.$$

Сходимость рядов Фурье. Поскольку ядра практически точечные, поток нейтронов рассеивается ядром почти одинаково интенсивно под любыми углами рассеяния. Размытость электронной плотности атомов приводит к ослаблению рассеяния с увеличением угла θ [что и фиксируется табличными функциями $f_{\text{рент}}(\sin \theta/\lambda)$]. Еще быстрее затухают с увеличением угла θ атомные амплитуды рассеяния электронов $f_{\text{элект}}(\sin \theta/\lambda)$ (рис. 59, б). Одним словом, чем более размыты склоны максимума рассеивающей плотности атома $\rho(r)$, тем резче ослабляется рассеяние с увеличением угла рассеяния и уменьшением длины волны λ [быстрее снижается функция $f(\sin \theta/\lambda)$]. Поскольку атомные амплитуды входят в формулы структурных амплитуд как размерные коэффициенты, они определяют и относительную быстроту снижения величины $F(hkl)$ с увеличением индексов отражений. Поэтому сходимость ряда Фурье находится в обратной зависимости от остроты максимумов плотности материи; она падает в ряду

$$\text{ЭСА} > \text{РСА} > \text{НСА}.$$

Ряд Фурье для ядерной плотности вообще трудно называть сходящимся.

В совокупности две рассмотренные характеристики определяют преимущество рентгеноструктурного анализа. Быстрая сходимость ряда Фурье электронографии обходится дорого: из-за размытости максимумов в распределении паттерсоновского типа пропадают многие существенные детали, без которых расшифровка распределения часто становится невозможной. Наоборот, обрыв ряда Фурье, неизбежный в нейтронографии, приводит к значительным искажениям паттерсоновского распределения и к появлению в нем ложных максимумов, что также мешает выявлению структуры. Нейронографический эксперимент в этом смысле более полезен на заключительной стадии исследования при уточнении уже найденных координат атомов.

Зависимость мощности максимумов от атомных номеров. Как электронная плотность атома, так и его электростатическое поле возрастают симбатно с ростом атомного номера. Поэтому в обоих методах (РСА и ЭСА) исследователь сталкивается с затруднениями, когда требуется различить атомы с близкими атомными номерами. «Ядерная плотность» не является симбатной функцией атомного номера. Атомы, соседние в периодической таблице, например Fe, Co и Ni, дают в нейтроногра-

фических Фурье-синтезах максимумы, совершенно различные по высоте. Особенно удобен НСА для установления позиций самых легких атомов материи — атомов водорода, фиксация которых в случае РСА не всегда возможна, а точность определения координат заведомо низка. Кроме того, дифракция нейтронов зависит от спиновых магнитных моментов ядер. Для потока нейтронов ядра одного и того же элемента, не совпадающие по ориентации спинового момента, являются разными ядрами. Поэтому НСА широко используется для решения специальных задач, таких, как анализ упорядоченности сплавов, образованных металлами с близкими атомными номерами; анализ «магнитной структуры» кристалла; выявление и уточнение координат атомов водорода; отделение тепловых колебаний ядер от анизотропии распределения электронной плотности по химическим связям и др.

Аппаратура для дифракционных исследований. Поскольку поток нейтронов создается в реакторе, соответствующая дифракционная аппаратура конструктивно значительно более громоздка и сложна, чем аппаратура для адекватного по эффективности рентгеноструктурного и электронографического анализа. Впрочем, с дальнейшим совершенствованием техники это различие (если не касаться самого источника лучей) постепенно уменьшается.

Требование к исследуемому образцу. Для получения дифракционного эффекта требуется кристалл определенного размера. Последний зависит от коэффициента рассеяния и скорости поглощения лучей в веществе: поток электронов полностью поглощается при прохождении через слой в несколько микронов; рентгеновские лучи дают достаточную интенсивность рассеяния при пересечении слоя в ~ 1 мм; для ощутимого рассеяния потока нейтронов нужны уже не миллиметры, а сантиметры. Поэтому для рентгеноструктурных исследований необходим монокристалл с размерами в пределах 0,1—1,0 мм. В частности, можно использовать игольчатые (нитевидные) кристаллы очень небольшого поперечного сечения. Для нейтронографического исследования обычно требуется более массивный монокристалл — размером в 0,5—1 см (что, впрочем, существенно зависит от интенсивности первичного пучка нейтронов). Получение таких монокристаллов часто составляет самостоятельную техническую проблему. Наоборот, в электронографии можно пользоваться лишь кристаллическими пленками. Обычно они создаются путем кристаллизации вещества на аморфной, прозрач-

ной для электронов подложке. При этом, как правило, возникает не монокристалльная, а поликристаллическая пленка. Для структурного анализа, однако, важно, чтобы кристаллики пленки имели в ней некоторую преимущественную ориентацию. Добиться кристаллизации такой текстурированной пленки удастся не всегда.

Из сказанного следует, что в отношении требований, предъявляемых к образцу, лучше всего дело обстоит в случае РСА.

В целом, по совокупности всех параметров, рентгеноструктурный анализ имеет ряд несомненных и существенных преимуществ перед двумя другими дифракционными методами анализа кристаллической структуры. Это убедительно подтверждается и всей практикой структурных исследований: более 99% всех структурных расшифровок выполняется на основе РСА. Нейтронографический анализ используется главным образом для решения различных специальных задач. Электронография кристаллов как метод структурного анализа применяется лишь там, где не удастся вырастить монокристаллы.

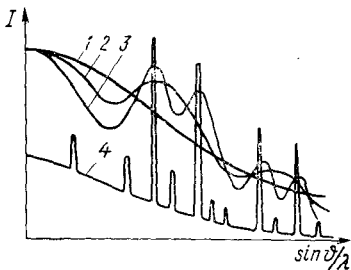


Рис. 60. Схема зависимости интенсивности рассеяния дифракционных лучей от угла рассеяния:

1 — для одноатомных газов; 2 — для молекулярных газов; 3 — для жидкостей и стекол; 4 — для кристаллического порошка

§ 2. Сравнительные возможности дифракционных методов изучения структуры кристаллов и веществ в других агрегатных состояниях

Зависимость интенсивности рассеяния дифрагируемых лучей от угла рассеяния для одноатомных газов имеет характер плавно нисходящей кривой (кривая 1, рис. 60).

В случае молекулярных газов наложение волн, рассеиваемых соседними атомами молекулы, приводит к возникновению в этой кривой нескольких размытых максимумов (кривая 2); их число, расположение и высота зависят от сложности структуры молекулы.

Жидкости и стекла, в которых существует определенная степень дальнего порядка (флюктуирующая стати-

стическая упорядоченность размещения структурных элементов), рассеивают еще более неравномерно; число и резкость максимумов возрастают (кривая 3). Предельным случаем можно считать дебаеграмму, полученную с поликристаллического образца. Здесь рассеяние носит дискретный характер: максимумы превращаются в резкие линии (кривая 4).

Неравномерность зависимости интенсивности от угла рассеяния позволяет использовать дифракционный эффект для структурных исследований веществ в любом агрегатном состоянии. Сказанное в одинаковой мере относится к дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Помимо рентгеноструктурного анализа кристаллов наибольшее распространение и признание получили рентгенография стекол и особенно электронография газов и паров.

Следует, однако, подчеркнуть одну принципиальную разницу между структурным анализом кристаллов и дифракционными методами изучения строения вещества в других агрегатных состояниях. Ориентационная неупорядоченность молекул в газах и жидкостях и неупорядоченность структурных элементов в стеклах позволяют получать из дифракционных данных лишь картину строения, усредненную по всем возможным ориентациям. Пространственную архитектуру молекул (в случае газов и жидкостей) или структуры в целом (в случае стекол) приходится восстанавливать, пользуясь приемами индукции, а не дедукции.

Наиболее наглядно это различие между возможностями дифракции кристаллических и некристаллических веществ проявляется при сопоставлении родственных методов анализа.

В случае кристалла Фурье-преобразование интенсивности $I(hkl)$ приводит к трехмерному распределению межатомной функции $P(uvw)$, в случае некристаллического вещества Фурье-преобразование интенсивности $I(\varphi)$ позволяет построить лишь одномерную кривую радиального распределения $P(u)$ *. Аналогичную кривую для кристалла можно получить, если мысленно спроектировать трехмерное распределение $P(uvw)$ по сферическим поясам на одну общую прямую. Такая операция означает превращение системы межатомных векторов в систему межатомных расстояний, лишенных простран-

* Именно этот прием анализа ввел Уоррен в 1934 г.

венной направленности. Степень обеднения картины очевидна.

Если даже предположить, что все максимумы на кривой радиального распределения полностью разрешаются, восстановление пространственного размещения атомов по межатомным отрезкам неизвестной ориентации не является однозначной операцией. Поэтому в газовой электронографии и других родственных методах всегда приходится прибегать к анализу априорных моделей структуры, сравнивая расчетную кривую радиального распределения с экспериментальной, и двигаться постепенно от более простых к более сложным родственным по составу соединениям. В сущности в основе всей процедуры лежит метод проб и ошибок.

Структурные исследования кристаллических веществ (до определенного достаточно высокого уровня сложности) могут проводиться чисто дедуктивно без привлечения моделей; основу этой возможности создает фиксированная ориентация структурных элементов в пространстве. Дифракционный анализ кристаллических объектов является поэтому уникальным методом прямого микроскопирования атомной структуры вещества.

§ 3. Основные задачи рентгеноструктурного анализа в химии

Стереохимические задачи. Основной задачей рентгеноструктурных исследований как составной части физической и теоретической химии в настоящее время является решение стереохимических вопросов. По-видимому, это положение сохранится и в ближайшем будущем.

Стереохимические аспекты химических проблем очень многообразны и перечислять их все, а тем более приводить конкретные примеры в рамках этой небольшой книги было бы неуместно. По-видимому, в качестве главных стереохимических проблем, ради решения которых проводятся многочисленные структурные исследования, можно было бы назвать следующие четыре задачи.

1. Установление корреляции между структурными характеристиками вещества и его физико-химическими свойствами. Эта задача всегда остается актуальной, поскольку с усложнением состава и многообразия исследуемых соединений привычные критерии тех или иных сторон строения, основанные на спектральных, магнитных и других косвенных физико-химических данных, часто оказы-

ваются недостаточно убедительными, а иногда и просто ошибочными. В этих условиях прямое определение структуры модельных веществ изучаемого семейства дает опорные сведения о возможности и значимости дальнейшего использования косвенных физико-химических данных для суждения о нюансах химического строения и, в частности, о возможности переноса структурных данных, полученных для кристалла, на растворы или расплавы (имеется в виду, естественно, строение отдельных молекул и молекулярных ионов, а не вещества в целом).

2. Получение опорных структурных данных для углубленной разработки тех или иных сторон теории химической связи. Весьма часто в результате структурного исследования, проведенного для решения тех или иных частных химических задач, выдвигается качественная теоретическая концепция, позволяющая интерпретировать отдельные специфические стороны строения исследованного вещества. Необходимость проверки и подтверждения выдвинутой гипотезы, оценки круга объектов, в которых она должна проявляться, вызывает поток дальнейших структурных расшифровок родственных кристаллических веществ. Так проблемы теории химической связи, квантовой химии становятся целью рентгеноструктурного анализа.

3. Изучение процесса протекания химических реакций. По мере проникновения структурного анализа в повседневную жизнь химических лабораторий и увеличения пропускной способности структурных центров эта задача постепенно выходит на передний план. Какие преобразования происходят в многостадийном процессе химического реагирования — один из самых актуальных и сложных вопросов многих реакций. Структурное изучение исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов, возникающих в разных термодинамических условиях, позволяет уяснить многие (хотя, конечно, не все) стороны процесса. При этом следует иметь в виду, что чисто стерические эффекты, пространственные возможности или, наоборот, затруднения являются немаловажными факторами в определении направления протекания реакций. Особенно существенно в этом аспекте структурное изучение продуктов, возникающих на разных стадиях каталитических реакций.

4. Установление стереохимических и кристаллохимических закономерностей, управляющих строением соединений различных химических классов. Эта задача была

и остается главной для любого достаточно крупного и жизнеспособного кристаллохимического центра. Ради установления, проверки и углубления стереохимических закономерностей и проводятся, как правило, систематические структурные исследования; это именно то направление, в котором работает подавляющее большинство специалистов-кристаллохимиков.

Особо и более подробно следует остановиться на одном частном вопросе, требующем специальной постановки эксперимента, а именно на определении абсолютной конфигурации молекул и комплексных ионов.

Допустим, что кристалл содержит некие асимметричные совокупности атомов (молекулы или комплексные ионы), или, точнее, совокупности, не имеющие внутри себя, хотя бы приближенно, плоскостей зеркального отражения или центров инверсии. Предположим также, что кристалл в целом также не является рацематом таких молекул, т. е. в его симметрии отсутствуют плоскости (зеркального или скользящего) отражения, центры инверсии и инверсионные оси. В этом случае возникает вопрос, какую из двух инверсионно равных конфигураций реально имеют молекулы (комплексы) в данном кристалле, какова их абсолютная конфигурация.

Рентгеноструктурное исследование, проведенное обычным способом, не может дать ответа на этот вопрос. Из-за centrosymmetричности рентгеновской оптики — попарной равноценности амплитуд отражений $|F(hkl)|$ и $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ — замена координат всех атомов на обратные по знаку никак не изменяет фактора расходимости R . Значит, оба зеркально или инверсионно равные варианта структуры одинаково «правильны» по этому критерию.

Проблема может быть решена, если использовать эффект аномального рассеяния рентгеновских лучей — подобрать источник излучения (длину λ), так, чтобы часть атомов оказалась в области аномального рассеяния и давала при рассеянии лучей дополнительный фазовый сдвиг (см. гл. IV, конец § 2). Тогда амплитуды отражений $F(hkl)$ и $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ перестают быть равными и возникает возможность использовать их различие для выбора истинного варианта структуры и тем самым определения абсолютной конфигурации составляющих ее молекул или комплексных ионов. Так как различие между $|F(hkl)|$ и $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ остается малым, определение абсолютной конфигурации возможно лишь при прецизионной постановке исследования.

Существует несколько приемов решения этой задачи. Простейший из них — учет аномального рассеяния на заключительной стадии уточнения координат и расчет R -фактора как для того варианта, который использовался при уточнении, так и для варианта с координатами всех атомов, измененными на обратные. Вариант с более низким R -фактором дает истинную абсолютную конфигурацию.

Обычно различия между двумя значениями R -фактора весьма малы. Иногда выделяют отдельно только те отражения, в которых опорные (аномально рассеивающие) атомы принимают участие с наибольшим весом в структурной амплитуде. Такая процедура повышает контрастность между двумя значениями «частичных» R -факторов.

Определение абсолютной конфигурации молекул необходимо при изучении оптической активности химических соединений. Важно знать, с какой абсолютной конфигурацией связан тот или иной знак вращения плоскости поляризации в растворе оптически активного соединения. Определение абсолютной конфигурации для какого-либо одного соединения позволяет судить о конфигурации и его производных продуктов реагирования и связывать их строение с их оптической активностью. Подразумевается, конечно, что в процессе реагирования не происходит изомеризации — переход ко второму структурному антиподу. Но, как правило, те вещества, которые удается изолировать в растворах в виде оптических изомеров, обладают высоким потенциальным барьером перехода в свои антиподы. Поэтому опасность изомеризации в процессе реагирования относительно невелика.

Кристаллоструктурные задачи. Стереохимические исследования важны главным образом для сложных по составу соединений, чаще всего включающих фрагменты (лиганды, радикалы, молекулы) органической природы. Но существуют и такие классы соединений, как интерметаллические и ионные кристаллы, где дальний порядок, т. е. не стереохимический, а упаковочный (кристаллоструктурный) аспект строения, более существен, чем стереохимический. Это связано с тем, что именно строение кристалла в целом, а не конфигурации отдельных «структурных кирпичей» определяют анизотропию кристаллического вещества и такие физические свойства, как твердость, упругость, а также сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и другие характеристики

твердых соединений, используемые в современной технике.

Кроме того, большое значение имеет изучение общих закономерностей кристалла в целом (дальнего порядка) в семействах родственных по составу соединений. Примером может служить кристаллохимия силикатов, развитие которой связано с работами Н. В. Белова. Выявление роли природы и размеров катионов в выборе кремнекислородных мотивов и систематика этих мотивов и позволили установить геокристаллохимическую картину дифференциации магмы и взаимодействия изверженных и осадочных пород на их контактах.

За последние годы пристальное внимание химиков привлекли так называемые «вторичные» или «специфические межмолекулярные» взаимодействия. Имеется в виду главным образом взаимодействие между атомами соседних многоатомных частиц, имеющее явно выраженный направленный характер, хотя и сближающее эти атомы в значительно меньшей степени, чем обычное ковалентное взаимодействие, но тем не менее — на расстояния, несколько меньшие, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. К вторичным взаимодействиям можно отнести также и дополнение координационного окружения атома — комплексообразователя несколькими атомами на расстояниях, больших обычных. Такие вторичные взаимодействия типичны для ряда *p*-элементов: Sn, Sb, Bi, Se, Te. К такого же типа взаимодействиям можно отнести и дополнение плоско-квадратной координации *d*-металла аксиальными лигандами на удлинённых расстояниях (Cu(II), Pt(II), Pd(II), Ni(II), Au(III)). Особую группу вторичных взаимодействий составляют водородные связи, привлекающие в последние годы все большее внимание химиков. Понятно, что для анализа вторичных взаимодействий любого типа и их теоретической интерпретации упаковочный (кристаллоструктурный) аспект кристаллохимии становится главным.

С развитием теоретических основ кристаллоэнергетики неизбежно должно усилиться значение РСА в термодинамике твёрдого тела, ибо для расчёта одного из важнейших термодинамических параметров — потенциальной энергии кристалла при абсолютном нуле — требуется знание структуры кристалла. В настоящее время такие расчёты в определённом приближении проводятся главным образом для чисто ионных и чисто ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Но с развитием квантовой химии

становится реальной возможностью относительно быстрой (и не слишком уж грубой) оценки зарядов на атомах сложных гетероатомных молекул. Тогда «энергетическую» кристаллохимию можно будет распространить и на такие сложные соединения, как элементоорганические, металлокомплексные и др. Упаковочный аспект при исследовании таких соединений, часто находящийся вне поля зрения (интересов) исследователя, окажется тогда актуальным и для таких соединений.

Таким образом, можно выделить четыре главные задачи кристаллоструктурного характера: 1) установление корреляции между дальним порядком и физическими свойствами кристалла; 2) изучение закономерностей структурных мотивов в отдельных классах соединений; 3) изучение вторичных взаимодействий и, в частности, системы межмолекулярных водородных связей; 4) получение данных для энергетических расчетов.

§ 4. Новые задачи рентгеноструктурного анализа в физической химии

Усовершенствование техники рентгеноструктурных исследований привело к значительному повышению точности измерения интенсивности дифракционных лучей. Одновременно разработка методов эффективного учета различных побочных факторов, влияющих на интенсивность, позволила существенно понизить потери в точности при переходе от интенсивности к структурным амплитудам, а следовательно, адекватно снизить уровень погрешности в определении электронной плотности, координат атомов и констант колебаний атомов. Это дает возможность направить рентгеноструктурный анализ на решение ряда новых физико-химических задач, лежащих за пределами статической атомной структуры кристалла. Это прежде всего следующие задачи: а) анализ тепловых колебаний атомов в кристаллах; б) анализ деталей распределения электронной плотности по атомам и между атомами в кристаллах; в) использование структурных данных для оценки параметров, входящих в волновые функции и орбитальные энергии молекулярных систем.

Решение этих задач требует, естественно, тщательного соблюдения всех условий, определяющих прецизионность структурных исследований:

1) дифрактометр должен быть хорошо отъюстирован и обеспечивать высокую точность установочных углов,

высокую стабильность, однородность и монохроматичность первичного пучка;

2) кристалл должен быть однороден по плотности и мозаичности и иметь оптимальный для исследования размер (порядка 0,2—0,3 мм). Весьма существенна возможность придания ему сферической формы без ухудшения его качества как монокристалла;

3) измерения необходимо проводить по полной сфере обратной решетки с последующим усреднением по симметрически связанным отражениям. Необходимо принять меры к устранению так называемых «одновременных» отражений. Имеется в виду ситуация, когда на поверхность сферы отражения одновременно с узлом hkl случайно попадает какой-то другой узел обратной решетки $h'k'l'$ (см. рис. 29, *г*). Тогда к отражению hkl примешивается дифракция с индексами $\bar{h}—\bar{h}'$, $\bar{k}—\bar{k}'$, $\bar{l}—\bar{l}'$ (созданная лучом $h'k'l'$), что искажает интенсивность измеряемого отражения hkl . Для того чтобы убедиться в отсутствии второго, побочного, отражения, следует провести измерение отражения hkl в нескольких разных положениях кристалла при его повороте вокруг нормали к отражающей серии плоскостей (hkl). Как уже отмечалось, современный четырехкружный дифрактометр обеспечивает такую возможность.

Поскольку любой счетчик имеет так называемое «мертвое время», в течение которого он не реагирует на последующий квант излучения, при измерении наиболее интенсивных отражений следует применять пошаговое сканирование профиля пика, ибо непрерывное движение кристалла через отражающее положение может привести к неучету части квантов, попадающих в счетчик;

4) необходим особенно тщательный учет побочных факторов, искажающих интенсивность дифракционных лучей: масштабного коэффициента K , фактора интегральности (Лорентца), зависящего от кинематической схемы прибора, поляризационного фактора, зависящего от способа монохроматизации первичного пучка, фактора поглощения, определяемого размером и формой кристалла, первичной и вторичной экстинкции, определяемой мозаичностью кристалла. К этому следует добавить учет теплового диффузного рассеяния (ТДР) — неупругого когерентного рассеяния на фононах, вызываемого возбужденными колебательными состояниями решетки кристалла. К сожалению, для достаточно корректного учета ТДР необходимо знать упругие константы кристалла, для че-

го требуется кристалл достаточно больших размеров. Менее точную оценку ТДР дает измерение средней скорости звука в нем. В целом для снижения погрешности в измерении интенсивности, связанной с ТДР, рекомендуется проводить дифракционный эксперимент при температурах жидкого азота или даже гелия;

5) существенно максимально снизить и погрешность в определении начальных фаз отражений (или ошибки в определении знаков структурных амплитуд слабых отражений в случае centrosymmetrichного кристалла), иначе говоря, использовать при оценке $F(hkl)_{\text{выч}}$ модель структуры, максимально приближенную к реальному распределению электронной плотности кристалла. Понятно, что значения атомных амплитуд $f_j(\sin \vartheta/\lambda)$ должны быть введены поправки на аномальное рассеяние рентгеновских лучей (см. гл. IV, § 2). Но главное заключается в точности оценки констант тепловых колебаний атомов [см. формулы (81), (79) и (80)]. Для повышения этой точности в настоящее время прибегают к двум приемам. Один из них основан на связи между характером распределения электронной плотности по атому и формой f -кривой атомного рассеяния (см. рис. 59, а и б). Из этой взаимосвязи вытекает, что распределению электронной плотности периферических валентных электронов отвечает отрезок f -кривой в области малых значений $\sin \vartheta/\lambda$, а распределению плотности в центральной части атома, т. е. в его остоле, совершающем тепловые колебания вместе с ядром*, отвечает отрезок f -кривой в области больших $\sin \vartheta/\lambda$. Поэтому уточнение констант тепловых колебаний по тем рентгеновским отражениям, которые попадают в область больших значений $\sin \vartheta/\lambda$ (начиная с $0,70\text{--}0,85 \text{ \AA}^{-1}$), дает более точные результаты, чем оценка их по совокупности всех отражений.

Другой прием состоит в комбинировании рентгеноструктурного исследования с нейтронографическим. В нейтронографическом исследовании фиксируются непосредственно координаты и константы тепловых колебаний ядер, а следовательно, именно внутренних электронных остовов атомов, колеблющихся вместе с ядрами.

Такой прием позволяет эффективно отделить «размазывание» электронной плотности вследствие (усредненных во времени) тепловых колебаний атомов от «размазывания» вследствие перераспределения электронной

* Приближение Борна—Оппенгеймера.

плотности валентных оболочек атомов при переходе от изолированных атомов* к атомам в кристалле.

В принципе важно было бы учесть в атомных амплитудах и перераспределение электронной плотности. Эту задачу решить нелегко прежде всего потому, что определение распределения $\rho(r)$ в ячейке, а значит, и области, относящейся к каждому атому, само является конечной целью структурного исследования. Итерационный процесс применить здесь крайне трудно, так как поправки к f_j каждого атома пришлось бы на каждом шаге итерации находить в численном виде. Приближенный метод, получающий все более широкое распространение, заключается в так называемом «мультипольном» представлении распределения электронной плотности по атому, т. е. в виде суммы подходящих функций, содержащих не только радиальные, но и азимутальные множители с численными параметрами, подлежащими уточнению. Фурье-преобразование мультипольного представления $\rho_j(\mathbf{r})$ дает атомную амплитуду $f_j(\mathbf{H})$ также в виде суммы функций, в которые входят те же численные параметры. Эти параметры уточняются вместе с координатами атомов и другими константами в общей схеме МНК, описанной выше**.

Анализ тепловых колебаний атомов в кристалле. Константы изотропных тепловых колебаний B_j или анизотропных колебаний $(b_{rs})_j$, входящие в выражение для температурного фактора τ_j при атомных амплитудах, имеют физический смысл среднеквадратических значений амплитуд тепловых колебаний атомов. При относительно низкой точности эксперимента и недостаточно высоком уровне учета побочных факторов такое содержание констант B_j и $(b_{rs})_j$ остается лишь номинальным. Фактически же они аккумулируют основную долю систематических погрешностей измерения и обработки интенсивности отражений, освобождая от этих погрешностей те компоненты структурных амплитуд, которыми определяются координаты атомов. При повышении точно-

* Табличные значения $f_j(\sin \theta/\lambda)$ относятся к изолированным атомам.

** Подробнее о мультипольном представлении электронной плотности атома см., например, в работе Цирельсона В. Г. «Функция электронной плотности в кристаллохимии: методы определения и интерпретации». Кристаллохимия. ИНТ ВИНТИ, М., 1986. Т. 20. С. 54—55. Там же (с. 33—87) более детально рассмотрены и другие вопросы затрагиваемые в данном разделе.

сти эксперимента и обработки данных физическое содержание B_j и $(b_{rs})_j$ восстанавливается. Их определение становится задачей исследования.

Уже чисто качественное сопоставление преимущественных направлений колебаний атомов в молекуле, комплексе или любом другом фрагменте кристалла представляет вполне определенный интерес для физико-химиков. Сопоставление ориентации эллипсоида тепловых колебаний атома с направлениями его связей с соседями позволяет судить об относительной прочности этих связей и об их влиянии на характер колебаний атома.

В структурном анализе тепловые колебания атомов рассматриваются как полностью независимые, что, вообще говоря, неправильно. Поэтому при более детальном количественном анализе структурных данных требуется прежде всего отделить групповые колебания атомов от их индивидуальных колебаний.

Эта проблема касается прежде всего кристаллов молекулярных и комплексных соединений; речь идет о разделении колебаний молекулы (комплекса) как целого и колебаний атомов внутри молекулы. Математический аппарат этого разделения уже создан и расчет констант трансляционных и либрационных колебаний молекул в кристаллах уже можно включать в заключительную обработку результатов структурного исследования как ее составную часть.

Следующий шаг состоит в установлении корреляции между данными о тепловых колебаниях, полученными в ходе структурного анализа, и аналогичными сведениями, даваемыми ИК-спектроскопией.

Необходимо, впрочем, отметить, что для решения вопросов, связанных с тепловыми колебаниями, нейтронография более перспективна, чем РСА. При рассеянии рентгеновских лучей тепловые колебания выступают как фактор, «размазывающий» электронную плотность атомов, и остается не до конца ясным, какая доля этого размазывания определяется колебаниями, а какая — перераспределением электронной плотности при переходе от изолированных атомов к атомам в кристалле. В нейтронографии же фиксируются непосредственно тепловые колебания ядер, так как ядра сами по себе не размыты.

Следующий, более глубокий, этап в изучении тепловых колебаний атомов, к которому уже обращаются при наиболее прецизионных исследованиях, заключается в учете ангармонизма тепловых колебаний. Формула

(80), содержащая шесть констант b_{sj} для каждого атома, предполагает, что колебания атомов носят гармонический характер, т. е. что распределение средних амплитуд колебаний по разным направлениям может быть описано эллипсоидом. Реальная ситуация в химических соединениях не такова. Например, ковалентное взаимодействие между атомами при нецентросимметричном (например, тетраэдрическом) распределении направлений связывания явно нарушает симметрию тепловых колебаний вдоль связей (к соседнему атому и от соседнего атома). При исследовании кристаллов (в том числе ионных и интерметаллических) при температурах, приближающихся к точке фазового перехода, резко возрастают тепловые колебания атомов в тех особых направлениях, в которые они необратимо смещаются после фазового перехода. Во всех таких и многих других случаях гармоническое приближение становится недостаточным для изучения физики явления. Если гармонические колебания определяются тензорами второго ранга $\{b_{rs}\}_j$, то для анализа ангармонизма приходится иметь дело с тензорами третьего ранга $\{c_{rst}\}_j$, тензорами четвертого ранга $\{d_{rstu}\}_j$ и т. д. с соответствующим быстрым увеличением числа параметров, характеризующих ангармонизм количественно. В общем случае асимметричного кристалла (точечная группа $C_1=1$) тензор третьего ранга содержит 10 независимых констант, тензор четвертого ранга — 15 независимых констант*. При учете ангармонизма колебаний температурный фактор можно записать в виде

$$\tau_j = \exp \left\{ - \sum_{r, s=1}^3 (b_{rs})_j h_r h_s - i \sum_{r, s, t=1}^{10} (c_{rst})_j h_r h_s h_t + \right. \\ \left. + \sum_{r, s, t, u=1}^{15} (d_{rstu})_j h_r h_s h_t h_u \dots \right\}, \quad (91)$$

где h_r, h_s и т. д. — любой из индексов h, k, l [ср. с формулой (80)].

Увеличение числа параметров, уточняемых в процессе МНК, требует адекватного увеличения числа экспериментальных $|F(hkl)|$ и повышения их точности. Поэтому такие задачи можно решать только при очень прецизионных исследованиях и на основе большого массива экспериментальных данных.

* Все тензоры симметричны к любой перестановке индексов.

Анализ деталей распределения электронной плотности по элементарной ячейке. Попытки выявить перераспределение электронной плотности при переходе от изолированных атомов к молекулам и кристаллам делались уже давно. Но только успехи в экспериментальной и расчетной технике РСА, относящиеся к концу 60-х — началу 70-х годов, позволили достичь необходимого уровня точности.

Постановка задачи довольно проста. Рентгеноструктурное исследование, выполненное при тщательном учете всех побочных факторов, искажающих интенсивность дифракционных лучей, дает распределение электронной плотности по ячейке $\rho(xyz)$. С другой стороны, используя данные по радиальному распределению электронной плотности в изолированных атомах и нейтронографические данные о координатных и тепловых колебаниях ядер, можно построить модельную структуру, состоящую из формально изолированных (невзаимодействующих) атомов, совершающих тепловые колебания. Обозначим распределение плотности в такой модельной структуре через $\rho_0(xyz)$. Рентгеноструктурное исследование дает реальное распределение $\rho(xyz)$ по структуре, состоящей из взаимодействующих атомов*. Разность $\rho(xyz) - \rho_0(xyz)$ отвечает перераспределению электронной плотности при образовании химических связей между атомами кристалла. Обычно такое разностное распределение называют *деформационной* электронной плотностью.

Фактически разностное распределение электронной плотности $\Delta\rho(xyz)$ рассчитывается как ряд Фурье с коэффициентами:

$$\Delta F(hkl) = F(hkl) - \sum_{j=1}^N f_j \tau_j^{(h)} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (92)$$

где $F(hkl)$ — структурные амплитуды, полученные из рентгеновского эксперимента; f_j — табличные значения атомных амплитуд изолированных атомов; $\tau_j^{(h)}$ — температурный фактор с константами, полученными из нейтронографических данных; x_j, y_j, z_j — координаты атомов.

На рис. 61 приведено разностное распределение электронной плотности в молекуле кристалла циануровой

* Это утверждение не вполне точно, поскольку начальные фазы определяются из $F_{\text{выч}}$, т. е. из модельной структуры.

кислоты *. Распределение выявляет повышение электронной плотности в связях C—N, C—O и N—H, а также на периферии атомов кислорода. Последнее находится в соответствии с представлением о неподеленных парах электронов, локализованных в определенных секторах пространства, окружающего эти атомы.

На рис. 62 показано разностное распределение в катионах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и анионах $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ двойного комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)]_6[\text{Co}(\text{CN})_6]$ **. В обоих случаях показаны сечения, проходящие по плоскости (110) комплекса. Разностные распределения выявляют не только электроны связи и неподеленные пары, но и четыре максимума электронной плотности вблизи ядра переходного металла. По своему расположению эти максимумы отвечают последнему заполненному энергетическому уровню октаэдрического комплекса металла с электронной конфигурацией d^6 , а именно σ -несвязывающей молекулярной орбитали t_{2g} , образованной при участии атомных орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Обнаружить заполнение электронами отдельной МО в данном случае удастся потому, что в той области пространства, где располагаются максимумы волновой функции уровня t_{2g} , другие МО системы вносят незначительный вклад в электронную плотность.

Помимо деформационной электронной плотности в последнее время начали использовать другой тип разностных распределений. Из экспериментального $\rho(xyz)$ вычитается не полная электронная плотность изолированных атомов, а лишь электронная плотность их остовов — внутренних электронных оболочек. Такие разностные распределения называют валентными. Если

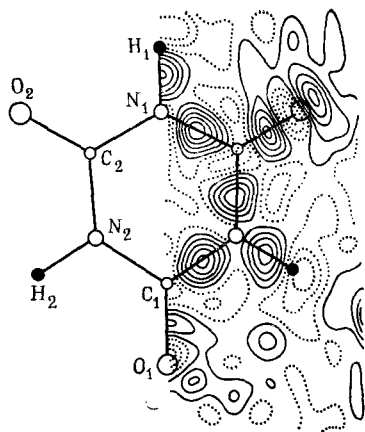


Рис. 61. Разностное распределение электронной плотности в молекуле циануровой кислоты

* Jones D., Pautler D., Coppens P. — *Acta crystallogr.*, A 28, 635, 1972.

** Wata M., Saito Y. *Acta crystallogr.*, B 29, 822, 1973.

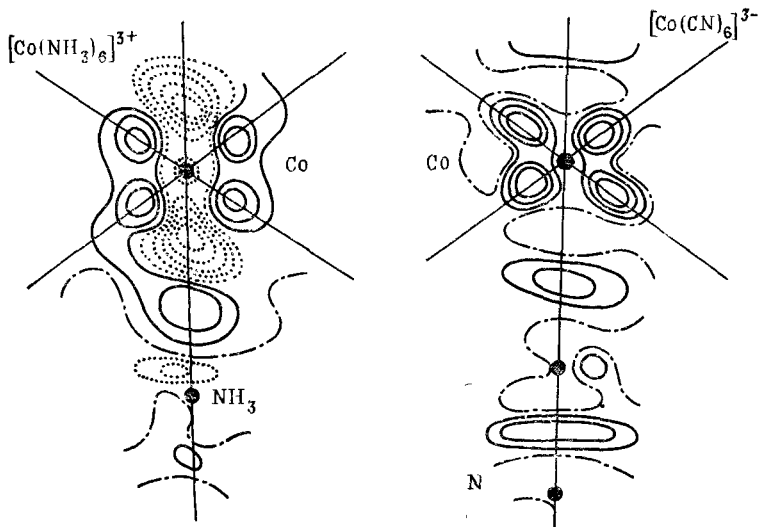


Рис. 62. Разностное распределение в сечении (110) катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и аниона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ в структуре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

бы при исследовании комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ было рассчитано валентное распределение, то в принципе оно должно было бы выявить не перераспределение валентных электронов изолированного атома Co на t_{2g} -орбиталях при координации, а полное распределение электронов по всем валентным орбиталям в условиях октаэдрического окружения атома Co шестью молекулами NH_3 и в условиях аналогичного окружения шестью группами CN.

Разностные распределения электронной плотности часто используются и в непрецизионном структурном анализе для выявления наиболее легких атомов в структуре (чаще всего атомов водорода). В этом случае в $F(hkl)_{\text{выч}}$ включаются только те атомы, положение которых уже установлено. В разностном распределении $\Delta\rho(xyz)$ этого типа должны остаться только те атомы, которые не были учтены в $F(hkl)_{\text{выч}}$.

Определение параметров волновых функций. Рассмотренные выше примеры демонстрируют возможности РСА как вспомогательного средства решения квантово-химических задач. В более общем виде взаимосвязь между рентгеноструктурным анализом и квантовой химией устанавливается через соотношение

$$\rho(xyz) \cong \sum_s |\Psi_s|^2, \quad (93)$$

где Ψ_s — волновые функции всех МО системы, заполненных электронами.

При решении уравнения Шредингера для системы любым из существующих приближенных методов приходится вводить те или иные параметры, оценить которые возможно либо на основе дополнительных теоретических соображений, либо исходя из экспериментально устанавливаемых свойств. Соотношением (93) в качестве одного из таких свойств привлекается электронная плотность, определяемая экспериментально в процессе рентгеноструктурного исследования.

Схематически это осуществляется следующим образом. Допустим, что волновые функции задаются лишь приближенно и определяются через совокупность параметров $\alpha_i, i = 1, 2, \dots$. Соотношение (93) имеет, следовательно, смысл лишь приближенного равенства.

Выполним обращение Фурье обеих частей равенства. В левой части по (33) получим структурную амплитуду $F(hkl) = |F(hkl)|_{\text{эксп}} e^{i\varphi_{hkl}}$. Обращение Фурье правой (теоретической) части имеет вид

$$F(hkl, \dots, \alpha_i, \dots)_{\text{теор}} = \sum_s \int |\Psi_s(xyz, \dots, \alpha_i, \dots)|^2 e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dV. \quad (94)$$

Эта величина — функция не только целочисленных индексов hkl , но и искомых параметров α_i .

Составим функционал:

$$\Phi_w = (\dots, \alpha_i, \dots) = \sum_{hkl} w_{hkl} \{ |F(hkl)|_{\text{эксп}} - - |F(hkl, \dots, \alpha_i, \dots)|_{\text{теор}} \}^2. \quad (95)$$

Требуется найти такие α_i , которые делали бы этот функционал минимальным. Вопрос, следовательно, сводится к решению системы уравнений

$$\frac{\partial \Phi_w}{\partial \alpha_i} = 0, \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (96)$$

относительно неизвестных α_i .

Если задача заключается лишь в уточнении параметров α_i по структурным данным, то ее решение попадает в рамки метода наименьших квадратов, описанного в предыдущем разделе [с заменой ξ_i на α_i в уравнении (78)].

Более конкретные формулы и схемы использования структурных задач в квантовой химии зависят от метода, принятого при решении уравнения Шредингера системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из материала, изложенного в последней главе, можно видеть, что современный структурный анализ не только значительно расширил и продолжает расширять круг вопросов, с которыми приходится иметь дело кристаллохимии, но и активно преобразует ее как научную дисциплину. На основе успехов РСА в кристаллохимии возникли и развиваются четыре самостоятельных раздела.

1. Классическая статическая кристаллохимия с ее стереохимическими и кристаллоструктурными аспектами, в центре внимания которой находится геометрическое строение структурных единиц — молекул и комплексных ионов, — и способы их упаковки в кристалле.

2. Энергетическая кристаллохимия, использующая данные о геометрии расположения атомов для оценки (на основе полуэмпирических или квантово-химических расчетов) энергии структуры и других термодинамических характеристик кристалла.

3. Динамическая кристаллохимия, изучающая характер тепловых колебаний атомов и более крупных структурных единиц, их ангармонизм, температурную зависимость, их связь с фазовыми переходами и т. п.

4. Электронная кристаллохимия, изучающая особенности распределения электронной плотности в валентных оболочках атомов и в межатомном пространстве.

Разработка проблем динамической и электронной кристаллохимии требует проведения экспериментальных исследований на уровне очень высокой прецизионности. Эти области в настоящее время находятся лишь в стадии своего становления.

Основным для химии остается классический рентгеноструктурный анализ (монокристаллов), направленный на определение координатных параметров атомов и не требующий сверхвысокой прецизионности. Он создает главную структурную основу решения самых разнообразных задач химии как при изучении процессов протекания реакций и разработке проблем направленного синтеза, так и при интерпретации химических и физических свойств веществ, и тем более при поисках общих стереохимических закономерностей, свойственных соединениям разных классов. Естественно, что именно в этой области рентгеноструктурного анализа активно пробуют свои силы химики самого различного профиля, не имеющие специальной подготовки в области кристаллохимии.

Предисловие	3
Глава I. Основные понятия и элементы структурной кристаллографии	5
А. Описание решетки кристалла	6
§ 1. Группа трансляций — решетка кристалла	6
§ 2. Индексы узлов, узловых рядов и узловых сеток решетки кристалла	7
§ 3. Обратная решетка	10
Б. Пространственные группы симметрии	15
§ 4. Обозначения элементов симметрии конечных фигур, принятые в структурной кристаллографии	15
§ 5. Закрытые и открытые операции симметрии	16
§ 6. Точечные и пространственные группы симметрии	20
§ 7. Взаимодействие трансляций и других операций симметрии	23
§ 8. Классификационная схема пространственных групп симметрии	25
§ 9. Классы симметрии, сингонии и категории	26
§ 10. Координатные системы и метрика решеток	29
§ 11. Типы решеток Бравэ	32
§ 12. Графическое изображение пространственных групп симметрии	36
§ 13. Обозначения пространственных групп симметрии	41
§ 14. Правильные системы точек	45
Глава II. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле	47
§ 1. Физическая основа рентгеноструктурного анализа	47
§ 2. Параметры рентгеновских волн; рассеяние рентгеновских лучей	49
§ 3. Задачи, решаемые в ходе рентгеноструктурного анализа кристаллов	50
§ 4. Условия Лауэ	54
§ 5. Методы получения дифракционного эффекта	56
§ 6. Другие способы представления дифракционного эффекта. Индцирование рентгенограмм	58
§ 7. Области применения трех методов получения дифракционного эффекта	64
§ 8. Фотографическая и дифрактометрическая аппаратура рентгеноструктурного анализа монокристаллов	69
§ 9. Автоматизация рентгеноструктурного эксперимента	77
§ 10. Методы ускорения дифрактометрического эксперимента	79
§ 11. История развития методики и техники структурных исследований кристаллов	80

Глава III. Первый этап анализа структуры. Определение параметров решетки и симметрии кристалла	82
§ 1. Параметры решетки и число формульных единиц в ячейке	82
§ 2. Симметрия кристалла	84
Глава IV. Второй этап анализа структуры. Определение координат атомов в элементарной ячейке кристалла	90
§ 1. Факторы, влияющие на интенсивность дифракционных лучей	90
§ 2. Структурная амплитуда и координаты атомов	93
§ 3. Структурные амплитуды и распределение электронной плотности по ячейке	98
§ 4. Учет симметрии в формулах структурной амплитуды и электронной плотности	100
§ 5. Проблема начальных фаз	102
§ 6. Общая схема второго этапа анализа структуры	104
§ 7. Метод межатомной функции	108
§ 8. Статистический (прямой) метод определения начальных фаз	119
§ 9. Метод минимизации структурного функционала	150
§ 10. Уточнение координатных и других параметров структуры	154
§ 11. Обработка результатов исследования	159
§ 12. Автоматизация рентгеноструктурных расчетов	164
Глава V. Сравнительные возможности и перспективы дифракционных методов исследования. Задачи рентгеноструктурного анализа в химии	169
§ 1. Сравнительные возможности рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и электронографии кристаллов	169
§ 2. Сравнительные возможности дифракционных методов изучения структуры кристаллов и веществ в других агрегатных состояниях	173
§ 3. Основные задачи рентгеноструктурного анализа в химии	175
§ 4. Новые задачи рентгеноструктурного анализа в физической химии	180
Заключение	190