НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

В реферируемой работе [1] развит исключительно простой метод определения знаков структурных амплитуд, позволяющий после непродолжительной обработки данных эксперимента переходить к построению рядов Фурье электронной плотности кристалла. Метод полностью свободен от каких бы то ни было допущений о структуре — он не требует даже знания химической формулы соединения; желательны лишь сведения об элементарном составе исследуемого вещества.

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

Можно показать, что имеет место следующее равенство:

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

Здесь H и K символизируют тройки индексов диффракции $h_1h_2h_3$ и $k_1k_2k_3$, S_H и S_K это знаки U_H и U_K. Величина D_{HK} — положительная величина, меньшая 2.

Если D_{HK} неизвестно, то написанное выражение может быть использовано как неравенство, позволяющее в некоторых случаях определить S_H и S_K, если известны знаки U_{H+K} и U_{H-K}. Это обстоятельство уже было использовано во многих работах (см., например, обзор [2]), однако расчёты оказывались сложными и большей частью не приводили к успеху.

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

$$\overline{(|U_{K_i}|+|U_{H+K_i}|)^2} =$$
$$= \overline{S_{K_i} S_{H+K_i}\, U_H} + \overline{S_{K_i} S_{K_i+H} U_{H+2K_i}} + \overline{U_{H+2K_i}\, U_H}.$$

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

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

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

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

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

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

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

Следует подчеркнуть, что новый метод работы освобождает нас от метода проб, от метода межатомных векторов, от расчёта знаков структурных амплитуд и позволяет после небольшой работы переходить сразу к построению ряда электронной плотности. Метод экономит, вероятно, не менее $^3/_4$ времени, затрачивавшихся до сих пор на определение структуры и, самое главное, позволяет нам приступить к решению структурной задачи даже в том случае, если мы не имеем ни малейшего представления о том, как расположены атомы в ячейке (не располагаем грубой пробной структурой).

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

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

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

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

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

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

Таким образом, реферируемый метод резко расширил возможности рентгеноструктурного анализа.

А. И. Китайгородский

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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