

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 TDR*).

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 $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \varphi)$ 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 ($E_{рез}$ и $\delta_{рез}$), хорошо известна из оптики, теории переменных токов и других дисциплин, имеющих дело с волнами:

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

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

$$E_{рез} = QE_{яч}, \quad (24)$$

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 :

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

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

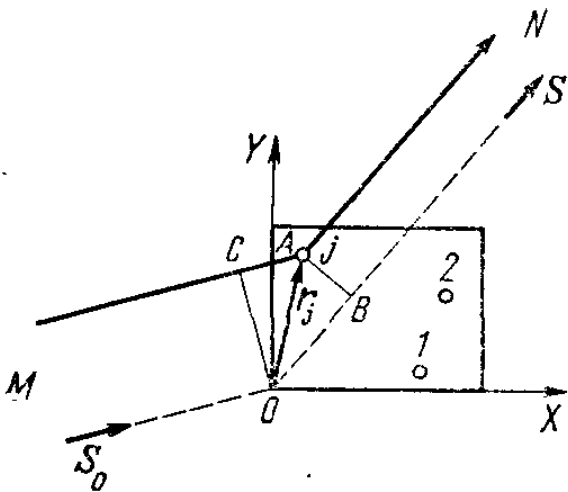


Рис. 38. Смещение по фазе волн, рассеянных разными атомами ячейки в дифракционном направлении

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 $Sr_j - S_0r_j = (S - S_0, r_j)$, где S и S_0 — единичные векторы. Составив пропорцию $(OB -$

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

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (S - S_0, r_j).$$

Или, в соответствии с интерференционным уравнением (21),

$$\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (H_{hkl}, r_j). \quad (26)$$

Далее представим H_{hkl} в виде $ha^* + kb^* + lc^*$, а r_j по (2) в виде $x_j a + y_j b + z_j c$, 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 ϑ , 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 ϑ 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*.

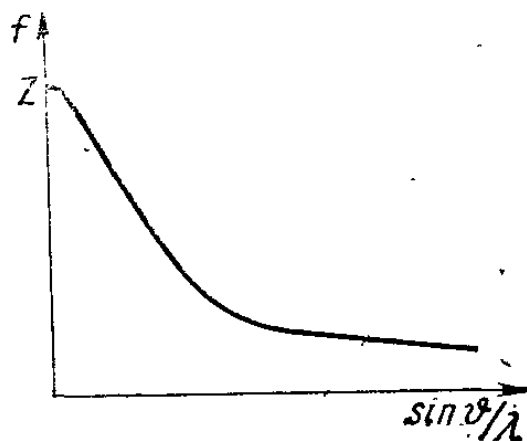


Рис. 39. Зависимость рассеивающей способности атомов f от угла ϑ и длины волны λ

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 размазывают 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 $f\tau$, где τ — 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 $I(hkl)_{\text{эксп.}}$

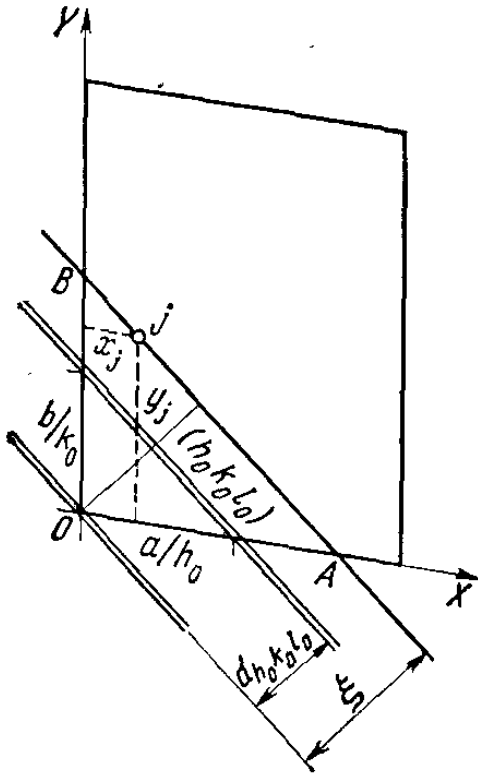


Рис. 40. К выводу зависимости начальной фазы луча, рассеянного атомом в дифракционном направлении от координат атома [взята серия плоскостей (230)]

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 Å) 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 centrosимметричности 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^0_j на комплексную величину $f_j = f^0_j e^{i\varphi_j}$, где φ_j — сдвиг по фазе, вызванный аномальным рассеянием. Поскольку φ_j мало, более удобна формула $f_j = (f^0_j + \Delta f') + i\Delta f''_j$, где Δf_j и $\Delta f''_j$ — малые по величине поправки к исходной амплитуде f^0_j . 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^0_j 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 centrosимметричности 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 $f(\sin \vartheta/\lambda)$. 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,

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

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:

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

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

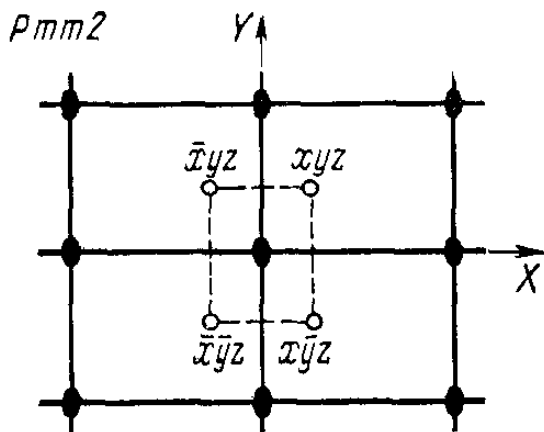


Рис. 41. Координаты симметрически связанных атомов в группе Pmm^2

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 Pmm^2 (примитивная решетка с осью второго порядка вдоль оси Z и двумя плоскостями зеркального отражения по XZ и YZ , рис. 41) симметрически связаны чет-

верки 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 XU . 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. . Blrmingam: Kynoch Press, 1952—1962. V. I, II, III.

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

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 значитель-

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:

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

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 двузначной 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)**.

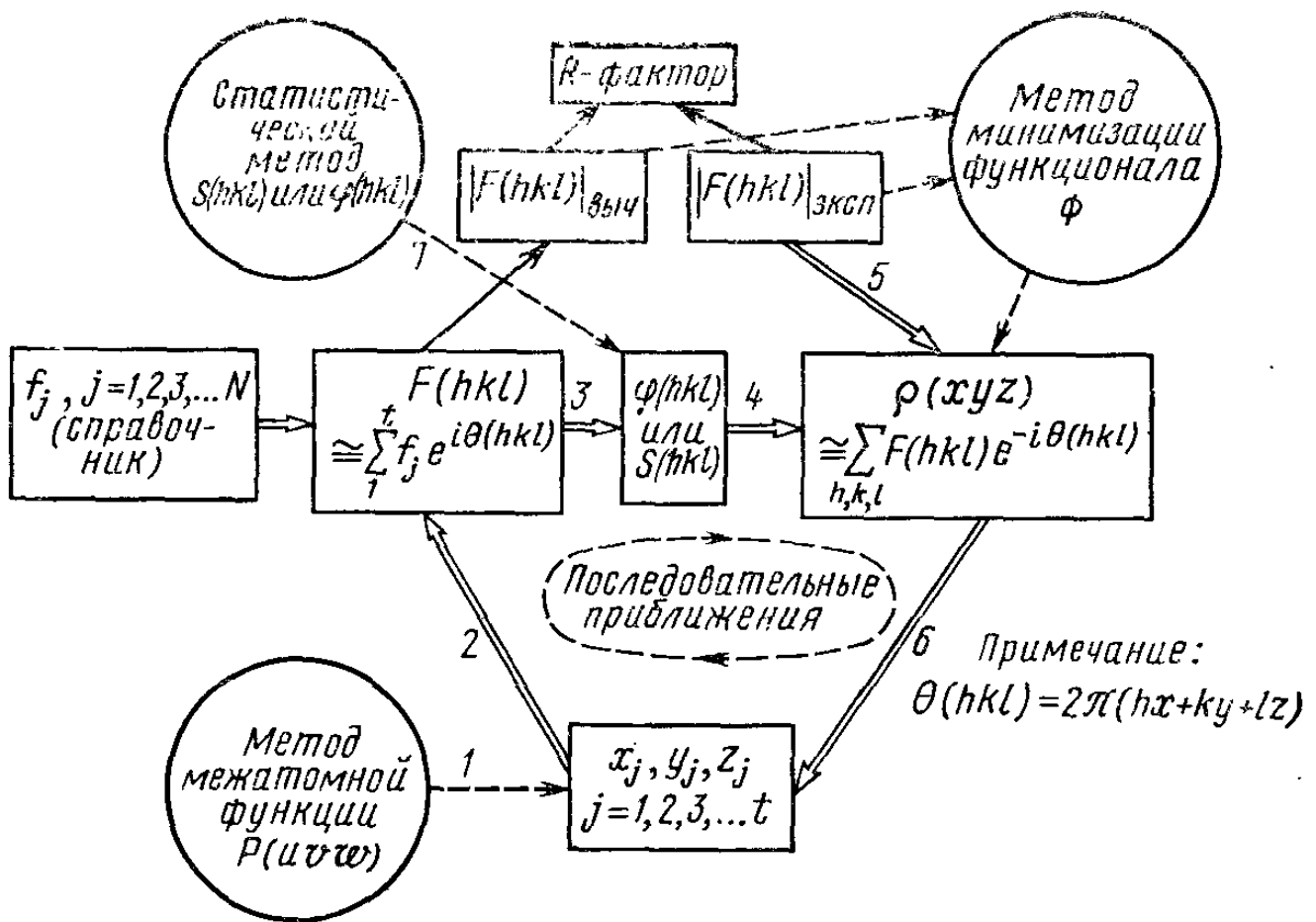
Используем координаты найденных t атомов и табличные значения их f_j для составления структурных амплитуд в первом, самом грубом приближении (стрелка 2):

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

(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):

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

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

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

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*

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

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, *a* 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.

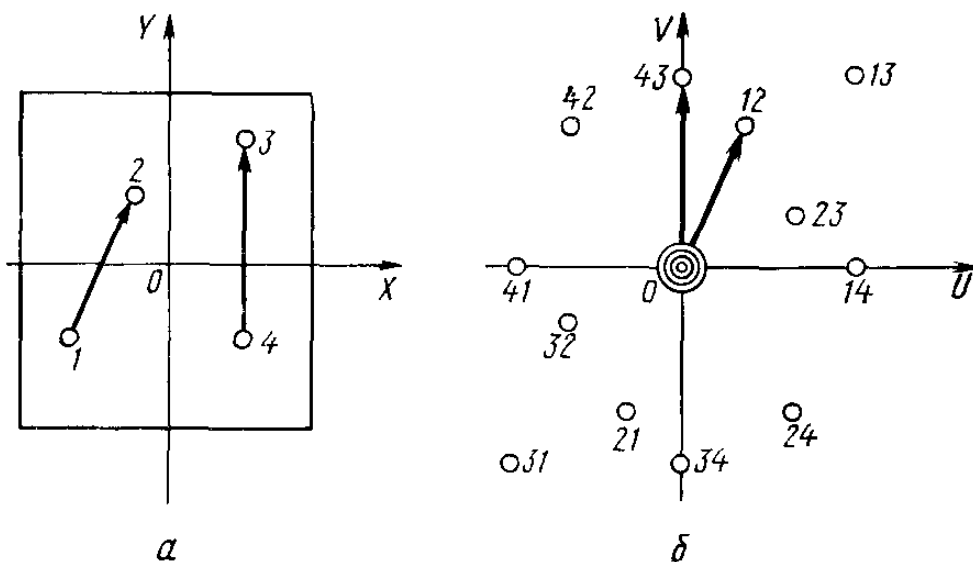


Рис. 42. Модельная структура из четырех атомов на ячейку (*a*) и соответствующая ей векторная система (*b*)

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.

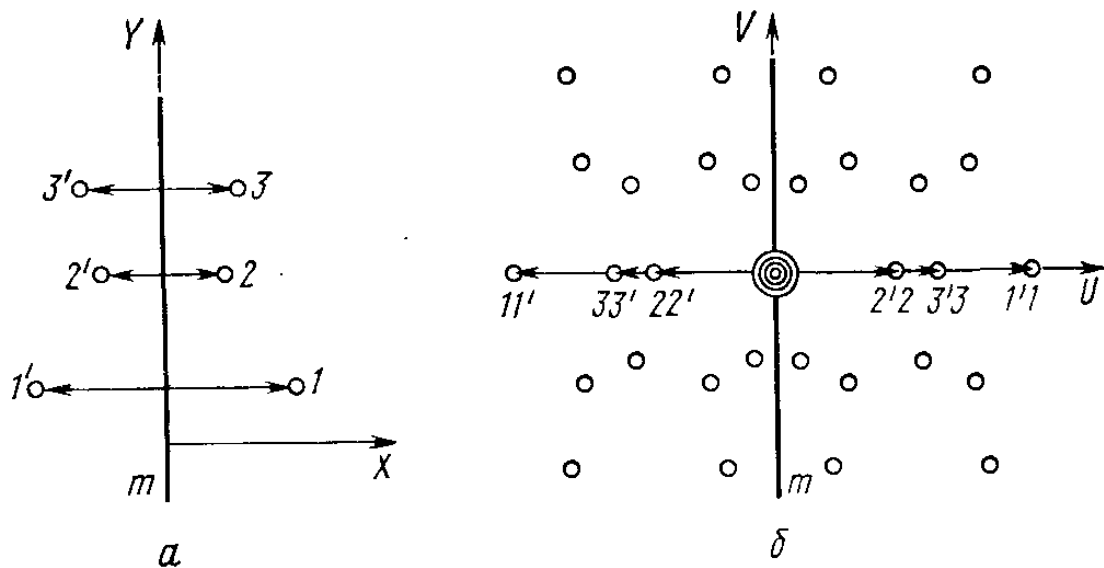


Рис. 43. Модельная структура с плоскостью зеркального отражения (а) и соответствующая ей векторная система (б)

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.

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*.

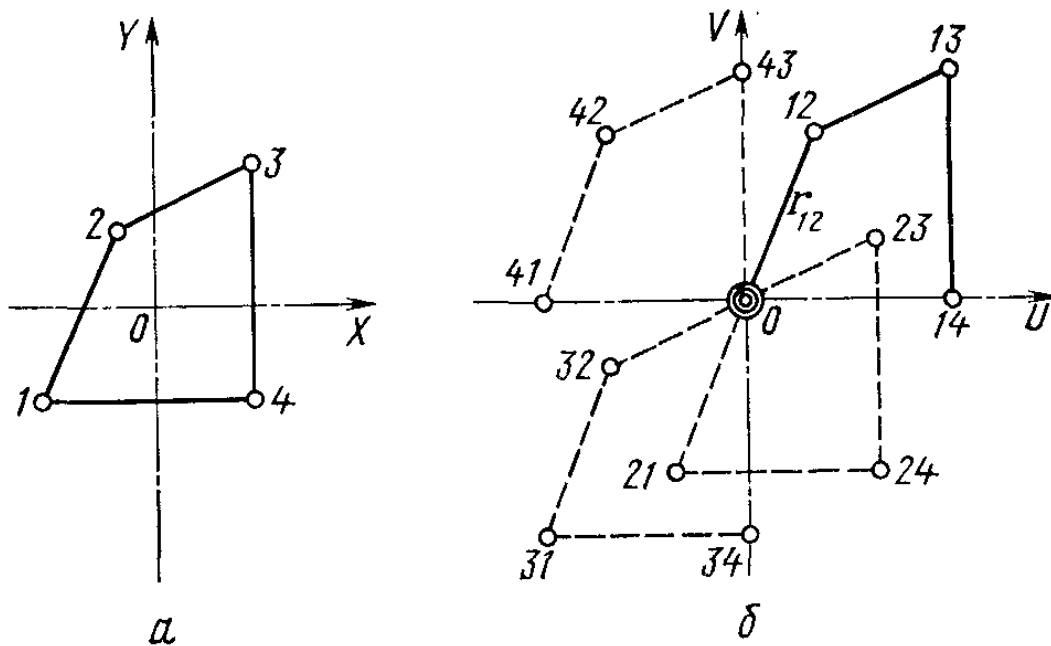


Рис. 45. Контур, охватывающий четыре атома модельной структуры (а); построение системы максимумов паттерсоновской функции смещениями контура (б)

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 A , 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 r_A). Сместим теперь начало координат последней третьей копии в один из вы-

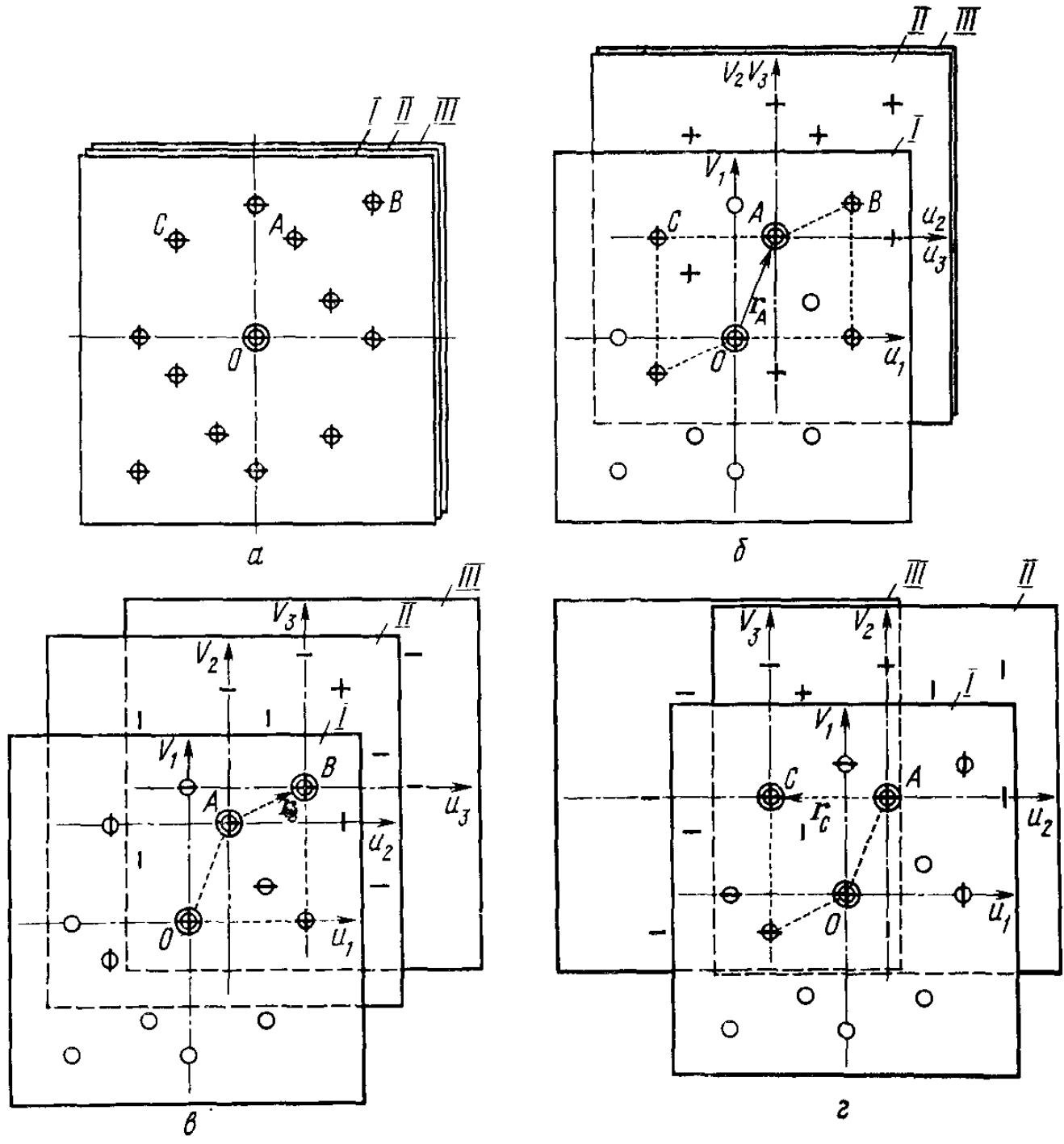


Рис. 46. Общий метод выделения структуры из паттерсоновской функции:

a — три копии паттерсоновской функции, вложенные друг в друга с совпадением начал их координат; *б* — смещение копий II и III в максимум A; *в* — смещение копий 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 $q_h = Z_i Z_j$ на концах ее лучей. Для каждого положения производится сопоставление весов q_h и значений $P_h(uvw)$ 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)

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

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 $2\pi(hx + ky + lz) =$

$= \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{hkl}, \mathbf{r})$, т. е. каждая волна плотности hkl ориентирована 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

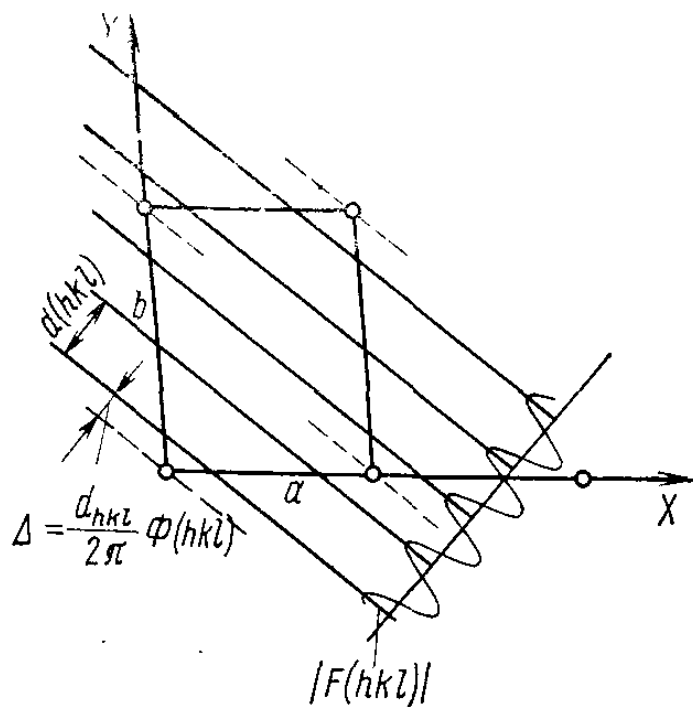


Рис. 47. Волна плотности $|F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \Phi(hkl)]$; сдвиг гребня волны Δ определяется отношением $\Delta: d_{hkl} = \Phi(hkl) : 2\pi$ (на рисунке показана волна с индексами 230)

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

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 конспективно 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 $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$: гребни изображены сплошными линиями, впадины — пунктирными. Их точки пересечения выделяют максимум плотности *A* и отрицательные ми-

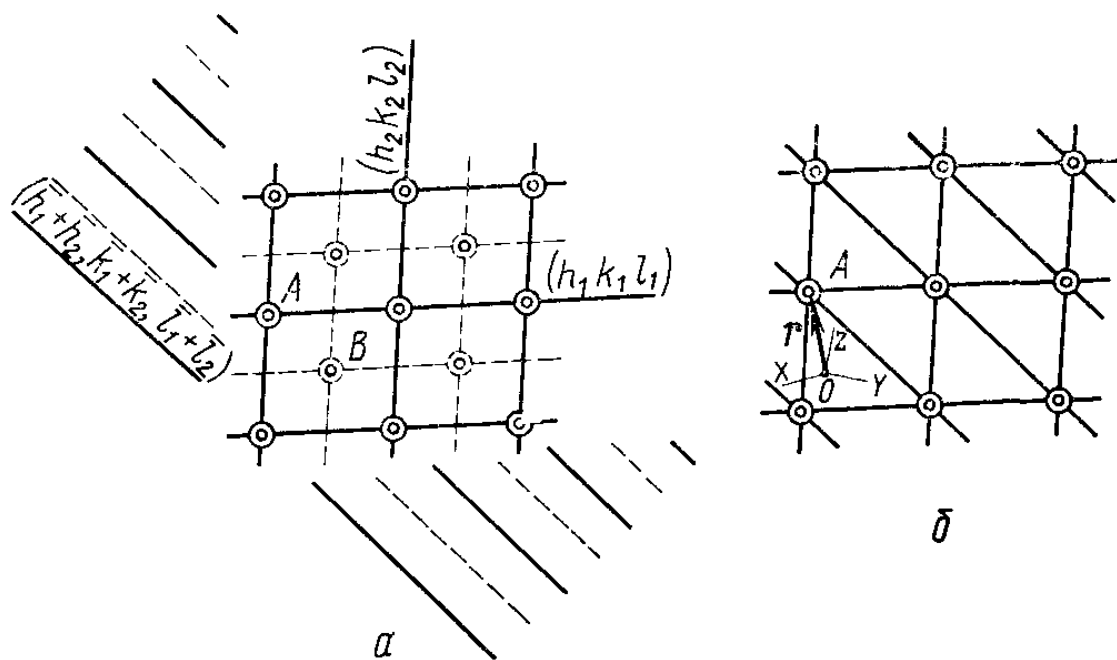


Рис. 48. Схема пересечения гребней и впадин волн плотности, отвечающих замкнутой системе из трех сильных отражений:

a — волны плотности $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$; *б* — волны плотности $h_3=\bar{h}_1+\bar{h}_2$; $k_3=\bar{k}_1+\bar{k}_2$; $l_3=\bar{l}_1+\bar{l}_2$

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 $\mathbf{H}_{\bar{h}_1+\bar{h}_2, \bar{k}_1+\bar{k}_2, \bar{l}_1+\bar{l}_2} = - (h_1+h_2)\mathbf{a}^* - (k_1+k_2)\mathbf{b}^* - (l_1+l_2)\mathbf{c}^*$ есть сумма векторов $\mathbf{H}_{h_1k_1l_1}$ и $\mathbf{H}_{h_2k_2l_2}$ с обратным знаком). Следовательно, и в прямой решетке ситуация с плоскостями $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ 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 $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ 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 $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$ (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 $h_1k_1l_1$ может быть представлена как

$$\varphi(h_1k_1l_1) = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{H}_{h_1k_1l_1}, \mathbf{r}_A) = 2\pi(h_1x_A + k_1y_A + l_1z_A).$$

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 $h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$ и $h_3k_3l_3$. В общих точках их пересечения находятся максимумы A (кружки), посередине между ними — минимумы B (крестики). Серия плоскостей «телесно-диагональная» по отношению к параллелепипедам, выделяе-

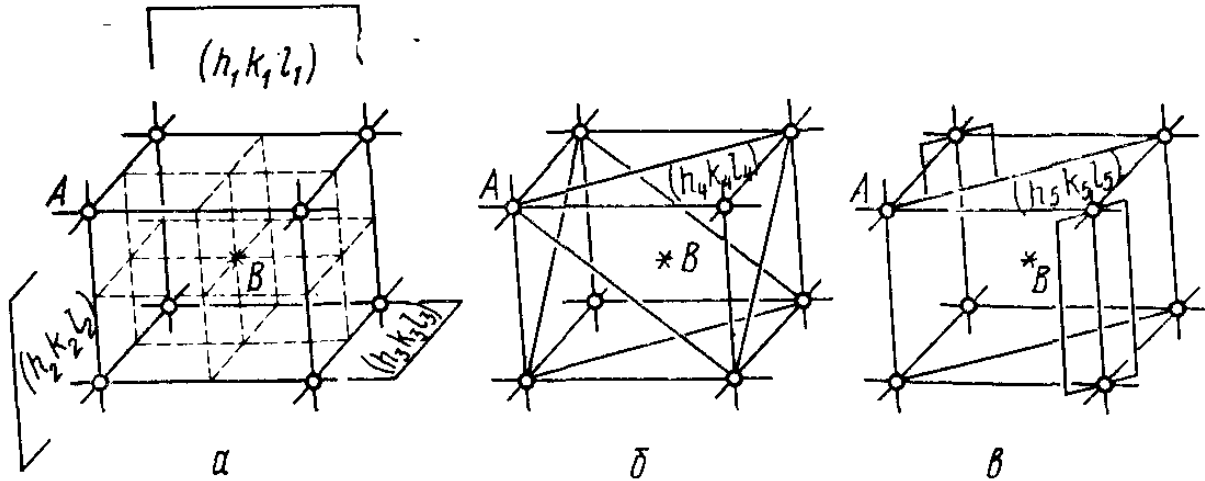


Рис. 49. Схема пересечения гребней и впадин волн плотности, отвечающих замкнутой системе из четырех и семи сильных отражений: а — волны плотности $h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$, $h_3k_3l_3$; б — дополнение волновой плотности $h_4 = h_1 + h_2 + h_3$, $k_4 = k_1 + k_2 + k_3$, $l_4 = l_1 + l_2 + l_3$; в — дополнение 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 $h_4k_4l_4$ 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 $\mathbf{H}_{h_4k_4l_4} = -\mathbf{H}_{h_1k_1l_1} - \mathbf{H}_{h_2k_2l_2} - \mathbf{H}_{h_3k_3l_3}$. Следовательно, и в прямой решетке серия плоскостей $(h_4k_4l_4)$ телесно-диагональна по отношению к параллелепипедам, выделяемым плоскостями $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ и $(h_3k_3l_3)$.

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 centrosимметричных 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 $E(hkl)$:

$$E(hkl) = \frac{F(hkl)}{\left(\sum_{i=1}^N f_i^2\right)^{1/2}} = \sum_{j=1}^N g_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (57)$$

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,

$$E(hkl) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} g_j \cos \theta_j(hkl), \quad \text{где } \theta_j(hkl) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j).$$

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 $\overline{\cos \theta_j(hkl)} = 0$). Поэтому распределение $P(E)$ должно быть симметричным относительно положительных и отрицательных значений $E(hkl)$.

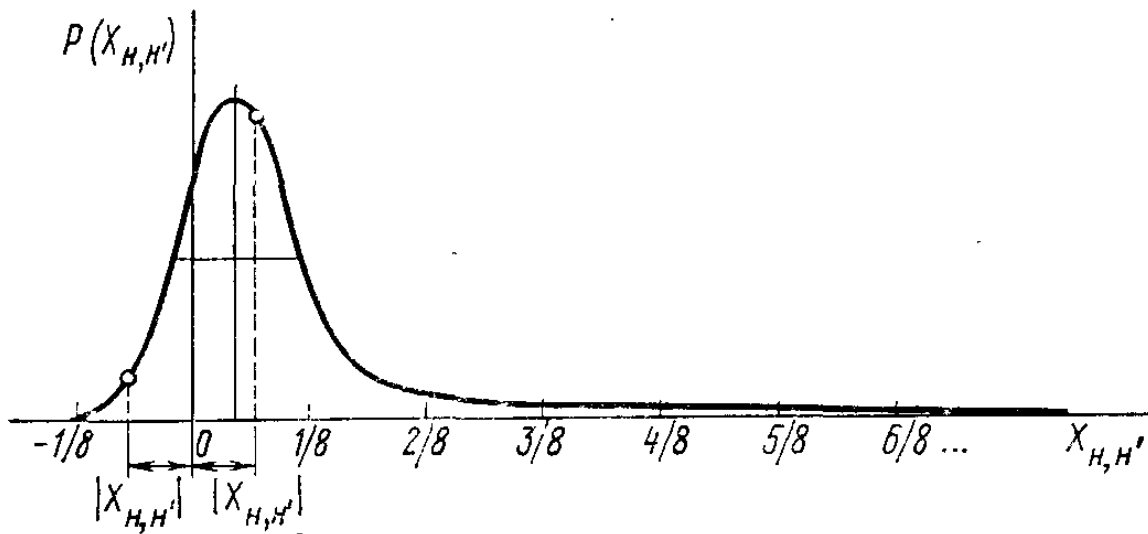


Рис. 50. Распределение вероятности $P(X_{H, H'})$ разных значений структурных произведений $X_{H, H'}$ в случае centrosимметричного кристалла (по оси абсцисс отложены X/X_{\max})

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

$$X_{\max} = \left\{ \sum_{j=1}^N z_j \left/ \sqrt{\sum_{i=1}^N z_i^2} \right. \right\}^3$$

[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 $1/2 \left\{ \sum z_j \left/ \sqrt{\sum z_j^2} \right. \right\}$, 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:

$$W_+ = \frac{P(+|X|)}{P(+|X|) + P(-|X|)},$$

$$W_- = \frac{P(-|X|)}{P(+|X|) + P(-|X|)}$$

$X \cos(\Theta_i + \Theta'_i)$, 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

$$\Sigma_1 = (\tau_3/4\sigma_2^{3/2}) \sum_{H_\mu=H/2} [E(H_\mu)^2 - 1],$$

$$\Sigma_2 = (\sigma_3/2\sigma_2^{3/2}) \sum_{H_\mu+H_\nu=H} E(H_\nu) E(H_\mu),$$

$$\Sigma_3 = (\sigma_4/4\sigma_2^2) \sum_{H_\nu+2H_\mu=H} E(H_\nu) [E(H_\mu)^2 - 1],$$

$$\Sigma_4 = (\sigma_5/8\sigma_2^{5/2}) = \sum_{2H_\mu+2H_\nu=H} [E(H_\mu)^2 - 1] [E(H_\nu)^2 - 1].$$

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

$$|A| = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(H)| |E(H')| |E(H + H')|.$$

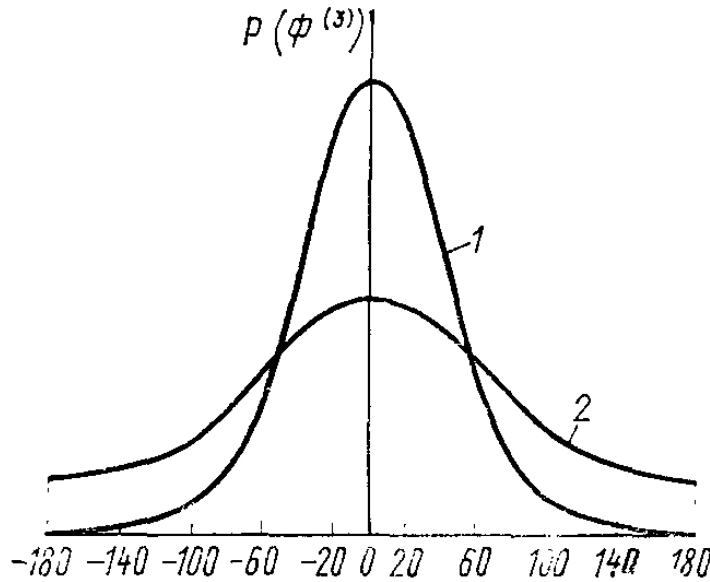


Рис. 51. Распределение вероятности $P(\Phi^{(3)})$ разных значений триплетного фазового инварианта $\Phi^{(3)}$ при двух разных значениях аргумента $|A| = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |X_{H, H'}|$:
1 — $A = 2,316$; 2 — $A = 0,731$

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

$$\overline{\Phi^{(3)}} = \overline{\varphi(H)} + \overline{\varphi(H')} + \overline{\varphi(\overline{H} + \overline{H'})} = 0,$$

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,

$$K = 1 \int_0^{2\pi} e^{|A|\cos\Phi^{(3)}} d\Phi^{(3)} = 1/2\pi I_0(|A|),$$

где $I_0(|A|)$ — модифицированная бесселева функция второго порядка аргумента $|A|$. Окончательно имеем

$$P(\Phi^{(3)}) = \frac{1}{2\pi I_0(|A|)} e^{|A|\cos\Phi^{(3)}}.$$

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):

$$P(\Phi^{(n)}) = \frac{1}{2\pi I_0(|A^{(n)}|)} e^{|A^{(n)}|\cos\Phi^{(n)}},$$

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

$$P(\Phi^{(4)}) = \frac{1}{2\pi I_0(|B|)} e^{|B|\cos\Phi^{(4)}}, \quad (64)$$

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

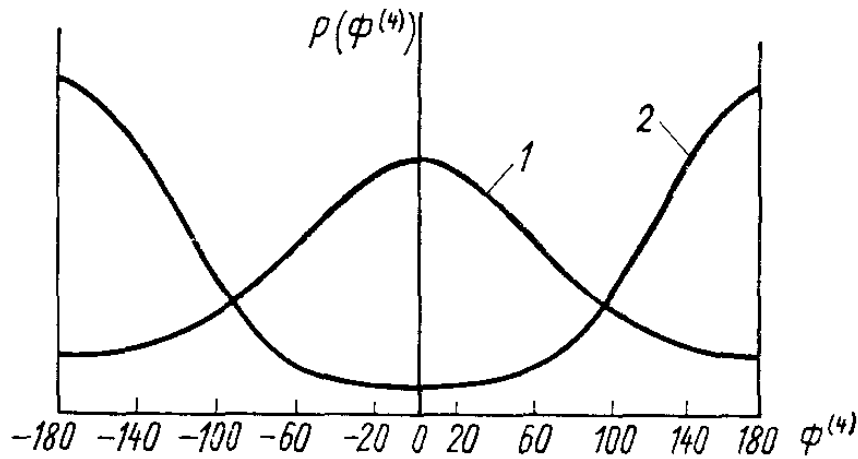


Рис. 52. Распределение вероятности $P(\Phi^{(4)})$ разных значений квартетного фазового инварианта $\Phi^{(4)}$:

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

$$\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)} = \pm \pi P(\Phi_{H_1 \dots H_4}^{(4)})_{\text{max}} = \text{const } e^{+B'}.$$

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, *a*), 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 плотности, 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*).

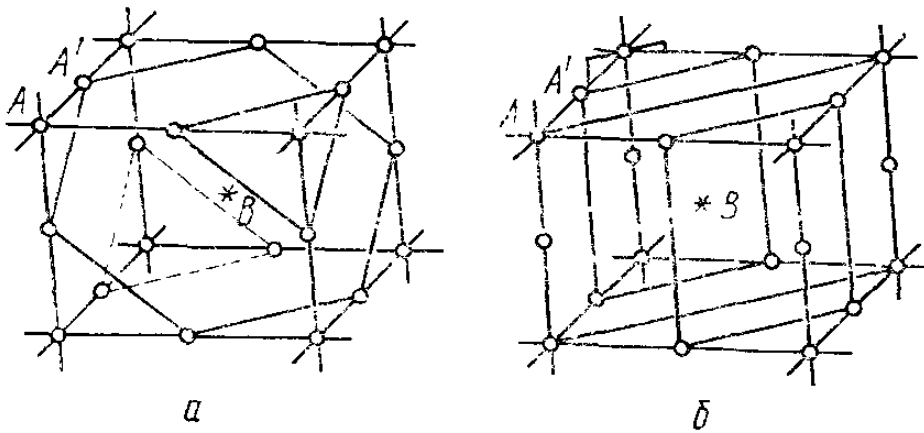


Рис. 53. Схема пересечения гребней плотности, отвечающей замкнутой системе из четырех сильных отражений H_1 , H_2 , H_3 и $H_4 = -H_1 - H_2 - H_3$ при учете слабых отражений $H_5 = H_1 + H_2$, $H_6 = H_1 + H_3$ и $H_7 = H_2 + H_3$:

a — 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). Соответствующим

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.

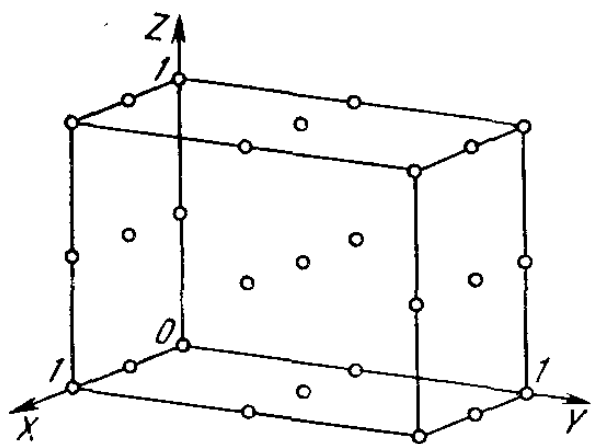


Рис. 54. Расположение центров инверсии в centrosимметричной структуре с примитивной решеткой

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-

лежит к массиву базовых отражений, уже известных по знаку, и использовать при составлении других структурных произведений.

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

$$\bar{4}25, 65\bar{1}, 25\bar{4}, 23\bar{2} \text{ и } 4\bar{4}7.$$

Тогда (для тех отражений, которые выше выделены жирным шрифтом) можно составить следующие комбинации $S(H_1 + H_2)S(H_2) = S(H_1)$:

$$\begin{array}{rcccccc} H_1 + H_2: & 403 + & 27\bar{6}b & 65\bar{1}ab & 27\bar{6}b & 25\bar{4}ab & 4\bar{2}5a \\ H_2 & : & 02\bar{2}a & \bar{4}2\bar{5}a & 403 + & 02\bar{2}a & 02\bar{2}a \\ \hline H_1 & : & 4\bar{2}5a & 65\bar{1}ab & 25\bar{4}ab & 25\bar{4}ab & 23\bar{2}a^2b = b & 4\bar{4}7a^2 = + \end{array}$$

В последних двух столбцах использовано очевидное положение, что квадрат любого «знака» положителен. Это приводит, в частности, к заключению, что отражение $4\bar{4}7$ 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-

торые 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 возможных (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 тангенсформулу (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 одновременных 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 $P(uvw)$. 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 произведениям, 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 $\Phi_{\text{фр}}(H) + \Phi_{\text{фр}}(H') + \Phi_{\text{фр}}(\bar{H} + \bar{H}')$ 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 Δr требует лишь уменьшения этой величины на $\exp(2\pi i H \Delta r)$:

$$E_{\text{фр}}(H) = E_{\text{фр}}^0(H) e^{i2\pi H \Delta r},$$

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).

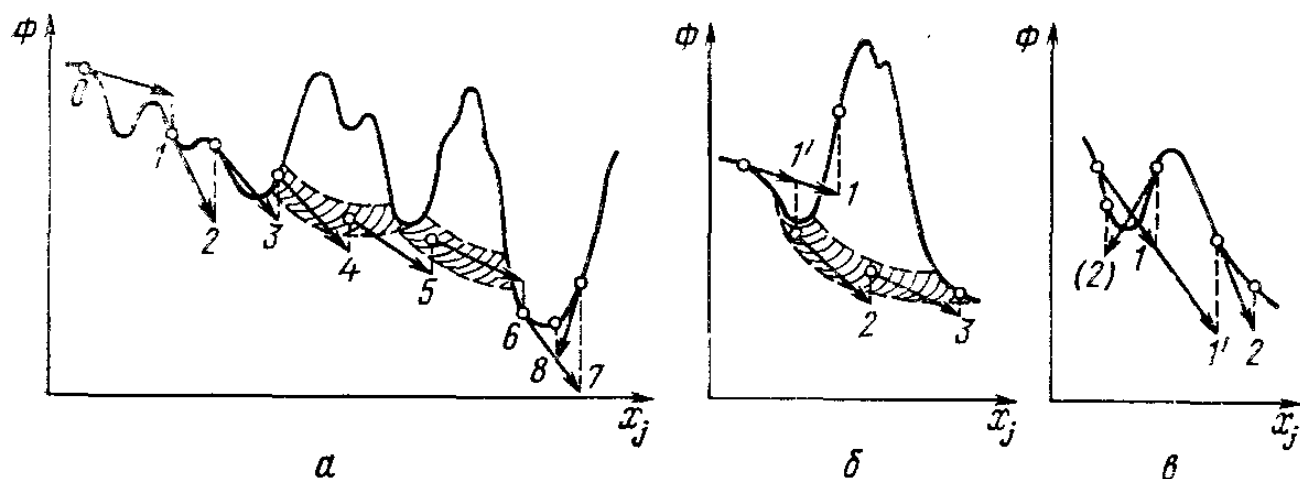


Рис. 55. Иллюстрация метода оврагов:

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 бензольного 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.

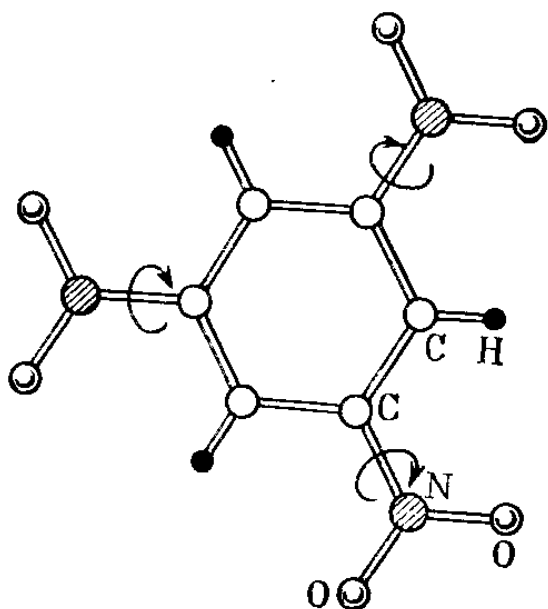


Рис. 56. Молекула 1,3,5-тринитробензола

Правильность движения к глобальному минимуму следует контролировать не только по понижению функционала Φ (или уменьшению 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 миниму-

мов

мумов

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 $X_{N,N'}$, поскольку уменьшаются значения долевых коэффициентов g_j^{**} . А это значит, что относительное число «слабых» структурных произведений $X_{N,N'}$ 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 $\bar{X}_{N,N'} = \sum_j \bar{g}_j^3$. 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 $\bar{X}_{N,N'}$ 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 структуры

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

$$\Phi_{\omega} = \sum_H \omega_H (|F_{\text{э}}| - |F_{\text{в}}|)^2, \quad (70)$$

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 ω_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

$$\begin{aligned} & \sum_H w_H (|F_{\text{э}}| - |F_{\text{в}}|) \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} \right)_0 - \\ & - \sum_{k=1}^q \left\{ \sum_H w_H \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_i} \right)_0 \left(\frac{\partial |F_{\text{в}}|}{\partial \xi_k} \right)_0 \right\} \Delta \xi_k = 0. \quad (75) \end{aligned}$$

* Именно поэтому в методе минимизации структурного функционала приходится идти наощупь, анализируя направление градиента при каждом шаге движения к минимуму.

Обозначив

$$\sum_H w_H (|F_{\text{Э}}| - |F_{\text{В}}|) \left(\frac{\partial |F_{\text{В}}|}{\partial \xi_i} \right)_0 = c_i, \quad (76)$$

$$\sum_H w_H \left(\frac{\partial |F_{\text{В}}|}{\partial \xi_i} \right)_0 \left(\frac{\partial |F_{\text{В}}|}{\partial \xi_k} \right)_0 = a_{ik}, \quad (77)$$

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 $|F(hkl)|_{\text{экс}}|$ 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 — матрица нормальных уравнений $\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \dots \\ a_{21} & a_{22} \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots a_{qq} \end{pmatrix}$; $\Delta \Xi$ — опре-

деляемый вектор $\begin{pmatrix} \Delta \xi_1 \\ \Delta \xi_2 \\ \vdots \\ \Delta \xi_q \end{pmatrix}$; C — вектор правых частей $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_q \end{pmatrix}$.

если колебания анизотропны.

Эти поправки входят в состав $|F(hkl)|_{\text{выч}}$ как множители при f_j :

$$F(hkl) = \sum^N \tau_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (81)$$

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

$$\Phi' = \sum_H \omega \left(|F_{\text{э}}| - \frac{1}{K} |F_{\text{в}}| \right)^2. \quad (82)$$

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-

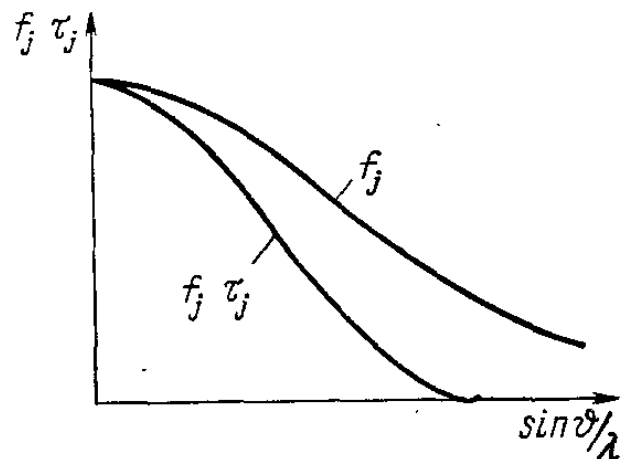
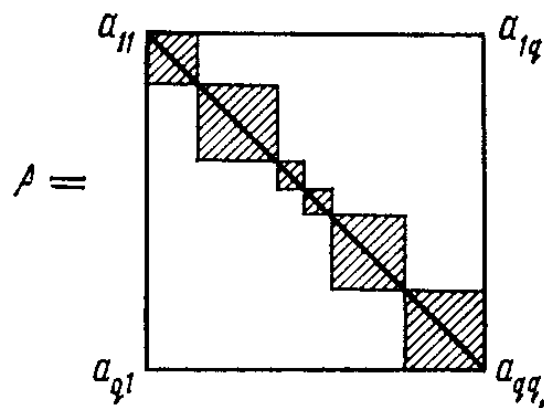


Рис. 57. Изменение кривой атомного рассеяния при введении температурной поправки

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



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 корре-

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.

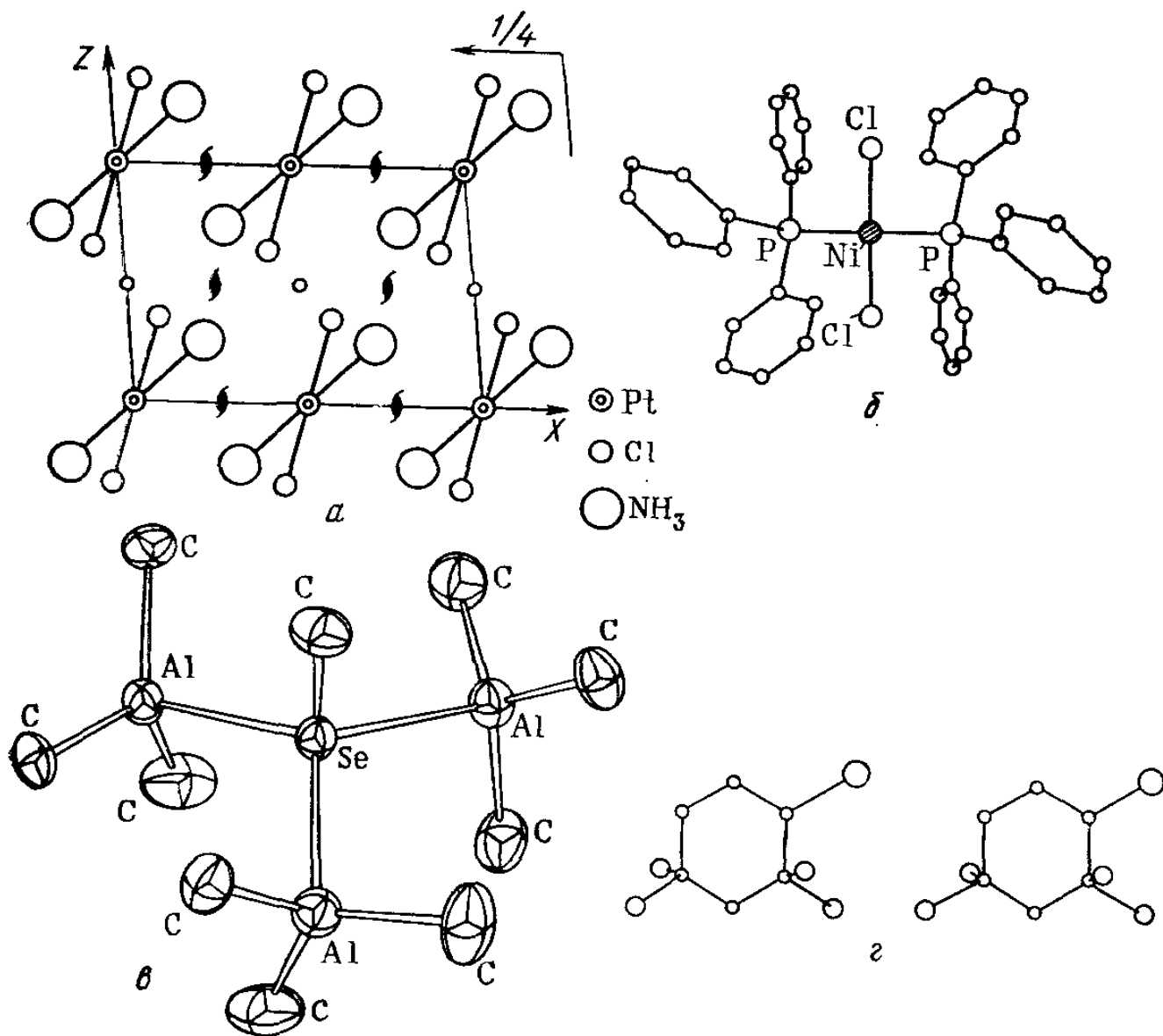


Рис. 58. Способы изображения результатов структурного анализа: *а* — проекция элементарной ячейки *транс*-Pt(NH₃)₂Cl₂; *б* — изображенне молекул Ni(PPh₃)₂Cl₂; *в* — фрагмент структуры с эллипсоидами тепловых колебаний атомов (ион [MeSe(AlMe₃)₃]); *г* — стереоскопическая пара изображения молекулы 2-бром-3,3,5,5-тетраметилциклогексана

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 частные 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

$$S = \left\{ \frac{\sum_{hkl} w_{hkl} [|F(hkl)|_{\text{э}} - |F(hkl)|_{\text{в}}]^2}{Q - q} \right\}^{1/2}, \quad (86)$$

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 $|F(hkl)|_{\text{э}}$ соответствующих отражений $\sigma(|F(hkl)|_{\text{э}})$. Поэтому члены суммы, стоящей в числителе, $w_{hkl} [|F(hkl)|_{\text{э}} - |F(hkl)|_{\text{в}}]^2$ 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 $|F(hkl)|_{\text{э}} - |F(hkl)|_{\text{в}}$.

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 $|F(hkl)|_{\text{экс}}$], требующей учета ряда побочных факторов. Второй — ошибки той модели, которая используется при конструировании $F(hkl)_{\text{выч}}$; 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 $1,96\varepsilon$, вероятность того, что она реальна, возрастает до 95%; при разнице в $2,58\varepsilon$ — 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 SiO_4^-) и т. д. Вследствие всех этих причин исследование отдельных структур может потребовать не нескольких дней или недель, а одного-двух месяцев.