

Глава V

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. ЗАДАЧИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА В ХИМИИ

Изложение основ рентгеноструктурного анализа кристаллов было бы неполным без обсуждения его роли и места в системе современных физико-химических методов изучения вещества и его значения для решения химических задач. Прежде всего необходимо выяснить, в чем заключаются преимущества и недостатки рентгеноструктурного анализа по сравнению с другими родственными дифракционными методами — электронографическим и нейтронографическим. Далее следует сопоставить возможности дифракционных методов изучения строения вещества в разных агрегатных состояниях и прежде всего рентгеноструктурного анализа кристаллов, рентгенографии стекол и жидкостей и электронографии газов.

Значение рентгеноструктурного анализа для химии в целом достаточно очевидно. Полезно, однако, рассмотреть более детально, какие именно проблемы структурной химии и каким образом решаются в ходе рентгеноструктурных исследований наиболее успешно.

И, наконец, особого внимания заслуживает применение прецизионного рентгеноструктурного анализа кристаллов для изучения распределения электронной плотности по атомам и между атомами. Все перечисленные вопросы кратко рассматриваются на последующих страницах.

§ 1. Сравнительные возможности рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и электронографии кристаллов

Описанные основы структурного анализа кристаллов, его математический аппарат и частные методические схемы исследований, вообще говоря, одинаково применимы как в рентгеноструктурном (РСА), так и в электронографическом (ЭСА) и нейтронографическом (НСА) структурном анализе. Все три метода основаны на одном об-

шем эффекте — дифракции воли, пропускаемых через кристалл, — и различаются лишь сущностью тех элементарных актов рассеяния, из которых складывается дифракция. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов (ядра атомов в этом рассеянии практически не участвуют). Поток электронов рассеивается в электромагнитном поле атомов, т. е. на электростатическом потенциале, создаваемом ядрами и электронами атомов. Поток нейтронов рассеивается только ядрами атомов.

Однако как технические, так во многих отношениях и принципиальные возможности этих трех родственных методов далеко неодинаковы.

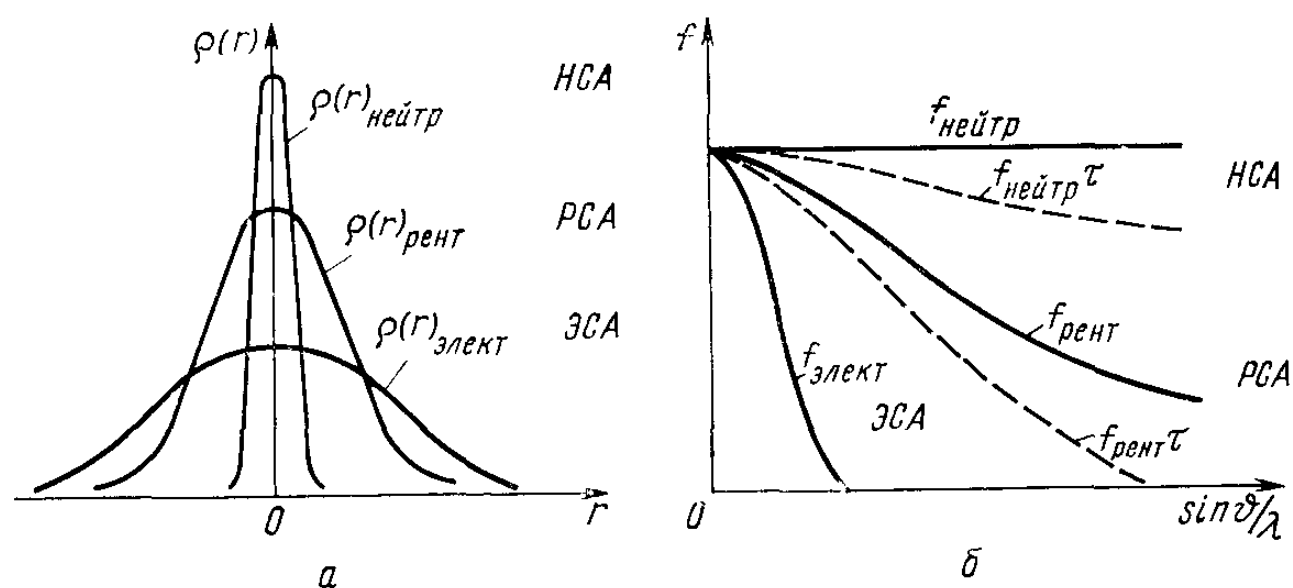


Рис. 59. Сравнение трех дифракционных методов:

а — степень размытости максимумов плотности; б — ослабление рассеяния с увеличением $\sin \theta / \lambda$

Степень размытости максимумов рассеивающей материи. В отдельно взятом (изолированном) атоме ядро занимает очень небольшой объем; даже с учетом тепловых колебаний «ядерная плотность» представляется весьма острым максимумом. Максимум электронной плотности всей совокупности оболочек атома размыт значительно сильнее. Электростатическое поле ядра и электронов ослабляется при удалении от центра атомов еще медленнее (рис. 59, а). Это различие сохраняется, естественно, и в кристалле. Поэтому конечная точность фиксации координат ядер в нейтронографии, центров тяжести электронного облака в рентгеноструктурном анализе и максимумов силового поля в электронографии существенно разная и понижается в ряду

$$\text{НСА} > \text{РСА} > \text{ЭСА}.$$

Сходимость рядов Фурье. Поскольку ядра практически точечные, поток нейтронов рассеивается ядром почти одинаково интенсивно под любыми углами рассеяния. Размытость электронной плотности атомов приводит к ослаблению рассеяния с увеличением угла ϑ [что и фиксируется табличными функциями $f_{\text{рент}}(\sin \vartheta/\lambda)$]. Еще быстрее затухают с увеличением угла ϑ атомные амплитуды рассеяния электронов $f_{\text{элект}}(\sin \vartheta/\lambda)$ (рис. 59, б). Одним словом, чем более размыты склоны максимума рассеивающей плотности атома $\rho(\mathbf{r})$, тем резче ослабляется рассеяние с увеличением угла рассеяния и уменьшением длины волны λ [быстрее снижается функция $f(\sin \vartheta/\lambda)$]. Поскольку атомные амплитуды входят в формулы структурных амплитуд как размерные коэффициенты, они определяют и относительную быстроту снижения величины $F(hkl)$ с увеличением индексов отражений. Поэтому сходимость ряда Фурье находится в обратной зависимости от остроты максимумов плотности материи; она падает в ряду

$$\text{ЭСА} > \text{РСА} > \text{НСА}.$$

Ряд Фурье для ядерной плотности вообще трудно назвать сходящимся.

В совокупности две рассмотренные характеристики определяют преимущество рентгеноструктурного анализа. Быстрая сходимость ряда Фурье электронографии обходится дорого: из-за размытости максимумов в распределении паттерсоновского типа пропадают многие существенные детали, без которых расшифровка распределения часто становится невозможной. Наоборот, обрыв ряда Фурье, неизбежный в нейтронографии, приводит к значительным искажениям паттерсоновского распределения и к появлению в нем ложных максимумов, что также мешает выявлению структуры. Нейтронографический эксперимент в этом смысле более полезен на заключительной стадии исследования при уточнении уже найденных координат атомов.

Зависимость мощности максимумов от атомных номеров. Как электронная плотность атома, так и его электростатическое поле возрастают симбатно с ростом атомного номера. Поэтому в обоих методах (РСА и ЭСА) исследователь сталкивается с затруднениями, когда требуется различить атомы с близкими атомными номерами. «Ядерная плотность» не является симбатной функцией атомного номера. Атомы, соседние в периодической таблице, например Fe, Co и Ni, дают в нейтроногра-

фических Фурье-синтезах максимумы, совершенно различные по высоте. Особенно удобен НСА для установления позиций самых легких атомов материи — атомов водорода, фиксация которых в случае РСА не всегда возможна, а точность определения координат заведомо низка. Кроме того, дифракция нейтронов зависит от спиновых магнитных моментов ядер. Для потока нейтронов ядра одного и того же элемента, не совпадающие по ориентации спинового момента, являются разными ядрами. Поэтому НСА широко используется для решения специальных задач, таких, как анализ упорядоченности сплавов, образованных металлами с близкими атомными номерами; анализ «магнитной структуры» кристалла; выявление и уточнение координат атомов водорода; отделение тепловых колебаний ядер от анизотропии распределения электронной плотности по химическим связям и др.

Аппаратура для дифракционных исследований. Поскольку поток нейтронов создается в реакторе, соответствующая дифракционная аппаратура конструктивно значительно более громоздка и сложна, чем аппаратура для адекватного по эффективности рентгеноструктурного и электронографического анализа. Впрочем, с дальнейшим совершенствованием техники это различие (если не касаться самого источника лучей) постепенно уменьшается.

Требование к исследуемому образцу. Для получения дифракционного эффекта требуется кристалл определенного размера. Последний зависит от коэффициента рассеяния и скорости поглощения лучей в веществе: поток электронов полностью поглощается при прохождении через слой в несколько микронов; рентгеновские лучи дают достаточную интенсивность рассеяния при пересечении слоя в ~ 1 мм; для ощутимого рассеяния потока нейтронов нужны уже не миллиметры, а сантиметры. Поэтому для рентгеноструктурных исследований необходим монокристалл с размерами в пределах 0,1—1,0 мм. В частности, можно использовать игольчатые (нитевидные) кристаллы очень небольшого поперечного сечения. Для нейтронографического исследования обычно требуется более массивный монокристалл — размером в 0,5—1 см (что, впрочем, существенно зависит от интенсивности первичного пучка нейтронов). Получение таких монокристаллов часто составляет самостоятельную техническую проблему. Наоборот, в электронографии можно пользоваться лишь кристаллическими пленками. Обычно они создаются путем кристаллизации вещества на аморфной, прозрач-

ной для электронов подложке. При этом, как правило, возникает не монокристалльная, а поликристаллическая пленка. Для структурного анализа, однако, важно, чтобы кристаллики пленки имели в ней некоторую преимущественную ориентацию. Добиться кристаллизации такой текстурированной пленки удается не всегда.

Из сказанного следует, что в отношении требований, предъявляемых к образцу, лучше всего дело обстоит в случае РСА.

В целом, по совокупности всех параметров, рентгеноструктурный анализ имеет ряд несомненных и существенных преимуществ перед двумя другими дифракционными методами анализа кристаллической структуры. Это убедительно подтверждается и всей практикой структурных исследований: более 99% всех структурных расшифровок выполняется на основе РСА. Нейтронографический анализ используется главным образом для решения различных специальных задач. Электронография кристаллов как метод структурного анализа применяется лишь там, где не удастся вырастить монокристаллы.

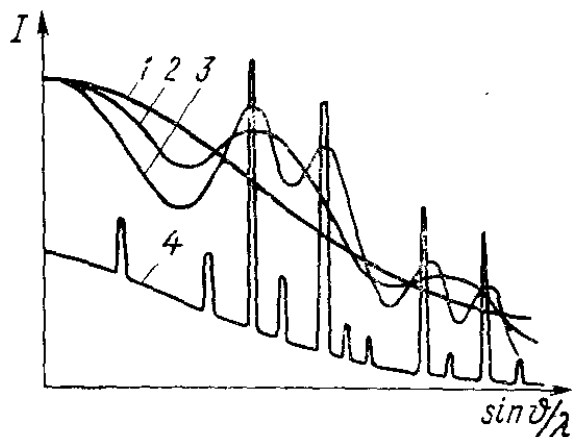


Рис. 60. Схема зависимости интенсивности рассеяния дифракционных лучей от угла рассеяния:

1 — для одноатомных газов; 2 — для молекулярных газов; 3 — для жидкостей и стекол; 4 — для кристаллического порошка

§ 2. Сравнительные возможности дифракционных методов изучения структуры кристаллов и веществ в других агрегатных состояниях

Зависимость интенсивности рассеяния дифрагируемых лучей от угла рассеяния для одноатомных газов имеет характер плавно нисходящей кривой (кривая 1, рис. 60).

В случае молекулярных газов наложение волн, рассеиваемых соседними атомами молекулы, приводит к возникновению в этой кривой нескольких размытых максимумов (кривая 2); их число, расположение и высота зависят от сложности структуры молекулы.

Жидкости и стекла, в которых существует определенная степень дальнего порядка (флюктуирующая стати-

стическая упорядоченность размещения структурных элементов), рассеивают еще более неравномерно; число и резкость максимумов возрастают (кривая 3). Предельным случаем можно считать дебаеграмму, полученную с поликристаллического образца. Здесь рассеяние носит дискретный характер: максимумы превращаются в резкие линии (кривая 4).

Неравномерность зависимости интенсивности от угла рассеяния позволяет использовать дифракционный эффект для структурных исследований веществ в любом агрегатном состоянии. Сказанное в одинаковой мере относится к дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Помимо рентгеноструктурного анализа кристаллов наибольшее распространение и признание получили рентгенография стекол и особенно электронография газов и паров.

Следует, однако, подчеркнуть одну принципиальную разницу между структурным анализом кристаллов и дифракционными методами изучения строения вещества в других агрегатных состояниях. Ориентационная неупорядоченность молекул в газах и жидкостях и неупорядоченность структурных элементов в стеклах позволяют получать из дифракционных данных лишь картину строения, усредненную по всем возможным ориентациям. Пространственную архитектуру молекул (в случае газов и жидкостей) или структуры в целом (в случае стекол) приходится восстанавливать, пользуясь приемами индукции, а не дедукции.

Наиболее наглядно это различие между возможностями дифракции кристаллических и некристаллических веществ проявляется при сопоставлении родственных методов анализа.

В случае кристалла Фурье-преобразование интенсивности $I(hkl)$ приводит к трехмерному распределению межатомной функции $P(uvw)$, в случае некристаллического вещества Фурье-преобразование интенсивности $I(\varphi)$ позволяет построить лишь одномерную кривую радиального распределения $P(u)$ *. Аналогичную кривую для кристалла можно получить, если мысленно спроектировать трехмерное распределение $P(uvw)$ по сферическим поясам на одну общую прямую. Такая операция означает превращение системы межатомных векторов в систему межатомных расстояний, лишенных простран-

* Именно этот прием анализа ввел Уоррен в 1934 г.

венной направленности. Степень обеднения картины очевидна.

Если даже предположить, что все максимумы на кривой радиального распределения полностью разрешаются, восстановление пространственного размещения атомов по межатомным отрезкам неизвестной ориентации не является однозначной операцией. Поэтому в газовой электронографии и других родственных методах всегда приходится прибегать к анализу априорных моделей структуры, сравнивая расчетную кривую радиального распределения с экспериментальной, и двигаться постепенно от более простых к более сложным родственным по составу соединениям. В сущности в основе всей процедуры лежит метод проб и ошибок.

Структурные исследования кристаллических веществ (до определенного достаточно высокого уровня сложности) могут проводиться чисто дедуктивно без привлечения моделей; основу этой возможности создает фиксированная ориентация структурных элементов в пространстве. Дифракционный анализ кристаллических объектов является поэтому уникальным методом прямого микроскопирования атомной структуры вещества.

§ 3. Основные задачи рентгеноструктурного анализа в химии

Стереохимические задачи. Основной задачей рентгеноструктурных исследований как составной части физической и теоретической химии в настоящее время является решение стереохимических вопросов. По-видимому, это положение сохранится и в ближайшем будущем.

Стереохимические аспекты химических проблем очень многообразны и перечислять их все, а тем более приводить конкретные примеры в рамках этой небольшой книги было бы неуместно. По-видимому, в качестве главных стереохимических проблем, ради решения которых проводятся многочисленные структурные исследования, можно было бы назвать следующие четыре задачи.

1. Установление корреляции между структурными характеристиками вещества и его физико-химическими свойствами. Эта задача всегда остается актуальной, поскольку с усложнением состава и многообразия исследуемых соединений привычные критерии тех или иных сторон строения, основанные на спектральных, магнитных и других косвенных физико-химических данных, часто оказы-

ваются недостаточно убедительными, а иногда и просто ошибочными. В этих условиях прямое определение структуры модельных веществ изучаемого семейства дает опорные сведения о возможности и значимости дальнейшего использования косвенных физико-химических данных для суждения о нюансах химического строения и, в частности, о возможности переноса структурных данных, полученных для кристалла, на растворы или расплавы (имеется в виду, естественно, строение отдельных молекул и молекулярных ионов, а не вещества в целом).

2. Получение опорных структурных данных для углубленной разработки тех или иных сторон теории химической связи. Весьма часто в результате структурного исследования, проведенного для решения тех или иных частных химических задач, выдвигается качественная теоретическая концепция, позволяющая интерпретировать отдельные специфические стороны строения исследованного вещества. Необходимость проверки и подтверждения выдвинутой гипотезы, оценки круга объектов, в которых она должна проявляться, вызывает поток дальнейших структурных расшифровок родственных кристаллических веществ. Так проблемы теории химической связи, квантовой химии становятся целью рентгеноструктурного анализа.

3. Изучение процесса протекания химических реакций. По мере проникновения структурного анализа в повседневную жизнь химических лабораторий и увеличения пропускной способности структурных центров эта задача постепенно выходит на передний план. Какие преобразования происходят в многостадийном процессе химического реагирования — один из самых актуальных и сложных вопросов многих реакций. Структурное изучение исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов, возникающих в разных термодинамических условиях, позволяет уяснить многие (хотя, конечно, не все) стороны процесса. При этом следует иметь в виду, что чисто стерические эффекты, пространственные возможности или, наоборот, затруднения являются немаловажными факторами в определении направления протекания реакций. Особенно существенно в этом аспекте структурное изучение продуктов, возникающих на разных стадиях каталитических реакций.

4. Установление стереохимических и кристаллохимических закономерностей, управляющих строением соединений различных химических классов. Эта задача была

и остается главной для любого достаточно крупного и жизнеспособного кристаллохимического центра. Ради установления, проверки и углубления стереохимических закономерностей и проводятся, как правило, систематические структурные исследования; это именно то направление, в котором работает подавляющее большинство специалистов-кристаллохимиков.

Особо и более подробно следует остановиться на одном частном вопросе, требующем специальной постановки эксперимента, а именно на определении абсолютной конфигурации молекул и комплексных ионов.

Допустим, что кристалл содержит некие асимметричные совокупности атомов (молекулы или комплексные ионы), или, точнее, совокупности, не имеющие внутри себя, хотя бы приближенно, плоскостей зеркального отражения или центров инверсии. Предположим также, что кристалл в целом также не является рацематом таких молекул, т. е. в его симметрии отсутствуют плоскости (зеркального или скользящего) отражения, центры инверсии и инверсионные оси. В этом случае возникает вопрос, какую из двух инверсионно равных конфигураций реально имеют молекулы (комплексы) в данном кристалле, какова их абсолютная конфигурация.

Рентгеноструктурное исследование, проведенное обычным способом, не может дать ответа на этот вопрос. Из-за centrosимметричности рентгеновской оптики — попарной равноценности амплитуд отражений $|F(hkl)|$ и $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ — замена координат всех атомов на обратные по знаку никак не изменяет фактора расходимости R . Значит, оба зеркально или инверсионно равные варианта структуры одинаково «правильны» по этому критерию.

Проблема может быть решена, если использовать эффект аномального рассеяния рентгеновских лучей — подобрать источник излучения (длину λ), так, чтобы часть атомов оказалась в области аномального рассеяния и давала при рассеянии лучей дополнительный фазовый сдвиг (см. гл. IV, конец § 2). Тогда амплитуды отражений $F(hkl)$ и $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ перестают быть равными и возникает возможность использовать их различие для выбора истинного варианта структуры и тем самым определения абсолютной конфигурации составляющих ее молекул или комплексных ионов. Так как различие между $|F(hkl)|$ и $|F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$ остается малым, определение абсолютной конфигурации возможно лишь при прецизионной постановке исследования.

Существует несколько приемов решения этой задачи. Простейший из них — учет аномального рассеяния на заключительной стадии уточнения координат и расчет R -фактора как для того варианта, который использовался при уточнении, так и для варианта с координатами всех атомов, измененными на обратные. Вариант с более низким R -фактором дает истинную абсолютную конфигурацию.

Обычно различия между двумя значениями R -фактора весьма малы. Иногда выделяют отдельно только те отражения, в которых опорные (аномально рассеивающие) атомы принимают участие с наибольшим весом в структурной амплитуде. Такая процедура повышает контрастность между двумя значениями «частичных» R -факторов.

Определение абсолютной конфигурации молекул необходимо при изучении оптической активности химических соединений. Важно знать, с какой абсолютной конфигурацией связан тот или иной знак вращения плоскости поляризации в растворе оптически активного соединения. Определение абсолютной конфигурации для какого-либо одного соединения позволяет судить о конфигурации и его производных продуктов реагирования и связывать их строение с их оптической активностью. Подразумевается, конечно, что в процессе реагирования не происходит изомеризации — переход ко второму структурному антиподу. Но, как правило, те вещества, которые удается изолировать в растворах в виде оптических изомеров, обладают высоким потенциальным барьером перехода в свои антиподы. Поэтому опасность изомеризации в процессе реагирования относительно невелика.

Кристаллоструктурные задачи. Стереохимические исследования важны главным образом для сложных по составу соединений, чаще всего включающих фрагменты (лиганды, радикалы, молекулы) органической природы. Но существуют и такие классы соединений, как интерметаллические и ионные кристаллы, где дальний порядок, т. е. не стереохимический, а упаковочный (кристаллоструктурный) аспект строения, более существен, чем стереохимический. Это связано с тем, что именно строение кристалла в целом, а не конфигурации отдельных «структурных кирпичей» определяют анизотропию кристаллического вещества и такие физические свойства, как твердость, упругость, а также сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и другие характеристики

твердых соединений, используемые в современной технике.

Кроме того, большое значение имеет изучение общих закономерностей кристалла в целом (дальнего порядка) в семействах родственных по составу соединений. Примером может служить кристаллохимия силикатов, развитие которой связано с работами Н. В. Белова. Выявление роли природы и размеров катионов в выборе кремнекислородных мотивов и систематика этих мотивов и позволили установить геокристаллохимическую картину дифференциации магмы и взаимодействия изверженных и осадочных пород на их контактах.

За последние годы пристальное внимание химиков привлекли так называемые «вторичные» или «специфические межмолекулярные» взаимодействия. Имеется в виду главным образом взаимодействие между атомами соседних многоатомных частиц, имеющее явно выраженный направленный характер, хотя и сближающее эти атомы в значительно меньшей степени, чем обычное ковалентное взаимодействие, но тем не менее — на расстояния, несколько меньшие, чем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Ко вторичным взаимодействиям можно отнести также и дополнение координационного окружения атома — комплексообразователя несколькими атомами на расстояниях, бóльших обычных. Такие вторичные взаимодействия типичны для ряда *p*-элементов: Sn, Sb, Bi, Se, Te. К такого же типа взаимодействиям можно отнести и дополнение плоско-квадратной координации *d*-металла аксиальными лигандами на удлиненных расстояниях (Cu(II), Pt(II), Pd(II), Ni(II), Au(III)). Особую группу вторичных взаимодействий составляют водородные связи, привлекающие в последние годы все большее внимание химиков. Понятно, что для анализа вторичных взаимодействий любого типа и их теоретической интерпретации упаковочный (кристаллоструктурный) аспект кристаллохимии становится главным.

С развитием теоретических основ кристаллоэнергетики неизбежно должно усилиться значение РСА в термодинамике твердого тела, ибо для расчета одного из важнейших термодинамических параметров — потенциальной энергии кристалла при абсолютном нуле — требуется знание структуры кристалла. В настоящее время такие расчеты в определенном приближении проводятся главным образом для чисто ионных и чисто ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Но с развитием квантовой химии

становится реальной возможностью относительно быстрой (и не слишком уж грубой) оценки зарядов на атомах сложных гетероатомных молекул. Тогда «энергетическую» кристаллохимию можно будет распространить и на такие сложные соединения, как элементоорганические, металлокомплексные и др. Упаковочный аспект при исследовании таких соединений, часто находящийся вне поля зрения (интересов) исследователя, окажется тогда актуальным и для таких соединений.

Таким образом, можно выделить четыре главные задачи кристаллоструктурного характера: 1) установление корреляции между дальним порядком и физическими свойствами кристалла; 2) изучение закономерностей структурных мотивов в отдельных классах соединений; 3) изучение вторичных взаимодействий и, в частности, системы межмолекулярных водородных связей; 4) получение данных для энергетических расчетов.

§ 4. Новые задачи рентгеноструктурного анализа в физической химии

Усовершенствование техники рентгеноструктурных исследований привело к значительному повышению точности измерения интенсивности дифракционных лучей. Одновременно разработка методов эффективного учета различных побочных факторов, влияющих на интенсивность, позволила существенно понизить потери в точности при переходе от интенсивности к структурным амплитудам, а следовательно, адекватно снизить уровень погрешности в определении электронной плотности, координат атомов и констант колебаний атомов. Это дает возможность направить рентгеноструктурный анализ на решение ряда новых физико-химических задач, лежащих за пределами статической атомной структуры кристалла. Это прежде всего следующие задачи: а) анализ тепловых колебаний атомов в кристаллах; б) анализ деталей распределения электронной плотности по атомам и между атомами в кристаллах; в) использование структурных данных для оценки параметров, входящих в волновые функции и орбитальные энергии молекулярных систем.

Решение этих задач требует, естественно, тщательного соблюдения всех условий, определяющих прецизионность структурных исследований:

1) дифрактометр должен быть хорошо отъюстирован и обеспечивать высокую точность установочных углов,

высокую стабильность, однородность и монохроматичность первичного пучка;

2) кристалл должен быть однороден по плотности и мозаичности и иметь оптимальный для исследования размер (порядка 0,2—0,3 мм). Весьма существенна возможность придания ему сферической формы без ухудшения его качества как монокристалла;

3) измерения необходимо проводить по полной сфере обратной решетки с последующим усреднением по симметрически связанным отражениям. Необходимо принять меры к устранению так называемых «одновременных» отражений. Имеется в виду ситуация, когда на поверхность сферы отражения одновременно с узлом hkl случайно попадает какой-то другой узел обратной решетки $h'k'l'$ (см. рис. 29, *г*). Тогда к отражению hkl примешивается дифракция с индексами $\bar{h}—\bar{h}'$, $\bar{k}—\bar{k}'$, $\bar{l}—\bar{l}'$ (созданная лучом $h'k'l'$), что искажает интенсивность измеряемого отражения hkl . Для того чтобы убедиться в отсутствии второго, побочного, отражения, следует провести измерение отражения hkl в нескольких разных положениях кристалла при его повороте вокруг нормали к отражающей серии плоскостей (hkl). Как уже отмечалось, современный четырехкружный дифрактометр обеспечивает такую возможность.

Поскольку любой счетчик имеет так называемое «мертвое время», в течение которого он не реагирует на последующий квант излучения, при измерении наиболее интенсивных отражений следует применять пошаговое сканирование профиля пика, ибо непрерывное движение кристалла через отражающее положение может привести к неучету части квантов, попадающих в счетчик;

4) необходим особенно тщательный учет побочных факторов, искажающих интенсивность дифракционных лучей: масштабного коэффициента K , фактора интегральности (Лорентца), зависящего от кинематической схемы прибора, поляризационного фактора, зависящего от способа монохроматизации первичного пучка, фактора поглощения, определяемого размером и формой кристалла, первичной и вторичной экстинкции, определяемой мозаичностью кристалла. К этому следует добавить учет теплового диффузного рассеяния (ТДР) — неупругого когерентного рассеяния на фононах, вызываемого возбужденными колебательными состояниями решетки кристалла. К сожалению, для достаточно корректного учета ТДР необходимо знать упругие константы кристалла, для че-

го требуется кристалл достаточно больших размеров. Менее точную оценку ТДР дает измерение средней скорости звука в нем. В целом для снижения погрешности в измерении интенсивности, связанной с ТДР, рекомендуется проводить дифракционный эксперимент при температурах жидкого азота или даже гелия;

5) существенно максимально снизить и погрешность в определении начальных фаз отражений (или ошибки в определении знаков структурных амплитуд слабых отражений в случае центросимметричного кристалла), иначе говоря, использовать при оценке $F(hkl)_{\text{выч}}$ модель структуры, максимально приближенную к реальному распределению электронной плотности кристалла. Понятно, что в значения атомных амплитуд $f_j(\sin \vartheta/\lambda)$ должны быть введены поправки на аномальное рассеяние рентгеновских лучей (см. гл. IV, § 2). Но главное заключается в точности оценки констант тепловых колебаний атомов [см. формулы (81), (79) и (80)]. Для повышения этой точности в настоящее время прибегают к двум приемам. Один из них основан на связи между характером распределения электронной плотности по атому и формой f -кривой атомного рассеяния (см. рис. 59, а и б). Из этой взаимосвязи вытекает, что распределению электронной плотности периферических валентных электронов отвечает отрезок f -кривой в области малых значений $\sin \vartheta/\lambda$, а распределению плотности в центральной части атома, т. е. в его остове, совершающем тепловые колебания вместе с ядром*, отвечает отрезок f -кривой в области больших $\sin \vartheta/\lambda$. Поэтому уточнение констант тепловых колебаний по тем рентгеновским отражениям, которые попадают в область больших значений $\sin \vartheta/\lambda$ (начиная с $0,70\text{--}0,85 \text{ \AA}^{-1}$), дает более точные результаты, чем оценка их по совокупности всех отражений.

Другой прием состоит в комбинировании рентгеноструктурного исследования с нейтронографическим. В нейтронографическом исследовании фиксируются непосредственно координаты и константы тепловых колебаний ядер, а следовательно, именно внутренних электронных остовов атомов, колеблющихся вместе с ядрами.

Такой прием позволяет эффективно отделить «размазывание» электронной плотности вследствие (усредненных во времени) тепловых колебаний атомов от «размазывания» вследствие перераспределения электронной

* Приближение Борна—Оппенгеймера.

плотности валентных оболочек атомов при переходе от изолированных атомов* к атомам в кристалле.

В принципе важно было бы учесть в атомных амплитудах и перераспределение электронной плотности. Эту задачу решить нелегко прежде всего потому, что определение распределения $\rho(r)$ в ячейке, а значит, и области, относящейся к каждому атому, само является конечной целью структурного исследования. Итерационный процесс применить здесь крайне трудно, так как поправки к f_j каждого атома пришлось бы на каждом шаге итерации находить в численном виде. Приближенный метод, получающий все более широкое распространение, заключается в так называемом «мультипольном» представлении распределения электронной плотности по атому, т. е. в виде суммы подходящих функций, содержащих не только радиальные, но и азимутальные множители с численными параметрами, подлежащими уточнению. Фурье-преобразование мультипольного представления $\rho_j(\mathbf{r})$ дает атомную амплитуду $f_j(\mathbf{H})$ также в виде суммы функций, в которые входят те же численные параметры. Эти параметры уточняются вместе с координатами атомов и другими константами в общей схеме МНК, описанной выше**.

Анализ тепловых колебаний атомов в кристалле. Константы изотропных тепловых колебаний B_j или анизотропных колебаний $(b_{rs})_j$, входящие в выражение для температурного фактора τ_j при атомных амплитудах, имеют физический смысл среднеквадратических значений амплитуд тепловых колебаний атомов. При относительно низкой точности эксперимента и недостаточно высоком уровне учета побочных факторов такое содержание констант B_j и $(b_{rs})_j$ остается лишь номинальным. Фактически же они аккумулируют основную долю систематических погрешностей измерения и обработки интенсивности отражений, освобождая от этих погрешностей те компоненты структурных амплитуд, которыми определяются координаты атомов. При повышении точно-

* Табличные значения $f_j(\sin \theta/\lambda)$ относятся к изолированным атомам.

** Подробнее о мультипольном представлении электронной плотности атома см., например, в работе Цирельсона В. Г. «Функция электронной плотности в кристаллохимии: методы определения и интерпретации». Кристаллохимия. ИНТ ВИНТИ, М., 1986. Т. 20. С. 54—55. Там же (с. 33—87) более детально рассмотрены и другие вопросы затрагиваемые в данном разделе.

сти эксперимента и обработки данных физическое содержание B_j и $(b_{rs})_j$ восстанавливается. Их определение становится задачей исследования.

Уже чисто качественное сопоставление преимущественных направлений колебаний атомов в молекуле, комплексе или любом другом фрагменте кристалла представляет вполне определенный интерес для физико-химиков. Сопоставление ориентации эллипсоида тепловых колебаний атома с направлениями его связей с соседями позволяет судить об относительной прочности этих связей и об их влиянии на характер колебаний атома.

В структурном анализе тепловые колебания атомов рассматриваются как полностью независимые, что, вообще говоря, неправильно. Поэтому при более детальном количественном анализе структурных данных требуется прежде всего отделить групповые колебания атомов от их индивидуальных колебаний.

Эта проблема касается прежде всего кристаллов молекулярных и комплексных соединений; речь идет о разделении колебаний молекулы (комплекса) как целого и колебаний атомов внутри молекулы. Математический аппарат этого разделения уже создан и расчет констант трансляционных и либрационных колебаний молекул в кристаллах уже можно включать в заключительную обработку результатов структурного исследования как ее составную часть.

Следующий шаг состоит в установлении корреляции между данными о тепловых колебаниях, полученными в ходе структурного анализа, и аналогичными сведениями, даваемыми ИК-спектроскопией.

Необходимо, впрочем, отметить, что для решения вопросов, связанных с тепловыми колебаниями, нейтронография более перспективна, чем РСА. При рассеянии рентгеновских лучей тепловые колебания выступают как фактор, «размазывающий» электронную плотность атомов, и остается не до конца ясным, какая доля этого размазывания определяется колебаниями, а какая — перераспределением электронной плотности при переходе от изолированных атомов к атомам в кристалле. В нейтронографии же фиксируются непосредственно тепловые колебания ядер, так как ядра сами по себе не размыты.

Следующий, более глубокий, этап в изучении тепловых колебаний атомов, к которому уже обращаются при наиболее прецизионных исследованиях, заключается в учете ангармонизма тепловых колебаний. Формула

(80), содержащая шесть констант b_{sj} для каждого атома, предполагает, что колебания атомов носят гармонический характер, т. е. что распределение средних амплитуд колебаний по разным направлениям может быть описано эллипсоидом. Реальная ситуация в химических соединениях не такова. Например, ковалентное взаимодействие между атомами при нецентросимметричном (например, тетраэдрическом) распределении направлений связывания явно нарушает симметрию тепловых колебаний вдоль связей (к соседнему атому и от соседнего атома). При исследовании кристаллов (в том числе ионных и интерметаллических) при температурах, приближающихся к точке фазового перехода, резко возрастают тепловые колебания атомов в тех особых направлениях, в которые они необратимо смещаются после фазового перехода. Во всех таких и многих других случаях гармоническое приближение становится недостаточным для изучения физики явления. Если гармонические колебания определяются тензорами второго ранга $\{b_{rs}\}_j$, то для анализа ангармонизма приходится иметь дело с тензорами третьего ранга $\{c_{rst}\}_j$, тензорами четвертого ранга $\{d_{rstu}\}_j$ и т. д. с соответствующим быстрым увеличением числа параметров, характеризующих ангармонизм количественно. В общем случае асимметричного кристалла (точечная группа $C_1=1$) тензор третьего ранга содержит 10 независимых констант, тензор четвертого ранга — 15 независимых констант*. При учете ангармонизма колебаний температурный фактор можно записать в виде

$$\tau_j = \exp \left\{ - \sum_{r,s=1}^3 (b_{rs})_j h_r h_s - i \sum_{r,s,t=1}^3 (c_{rst})_j h_r h_s h_t + \right. \\ \left. + \sum_{r,s,t,u=1}^4 (d_{rstu})_j h_r h_s h_t h_u \dots \right\}, \quad (91)$$

где h_r, h_s и т. д. — любой из индексов h, k, l [ср. с формулой (80)].

Увеличение числа параметров, уточняемых в процессе МНК, требует адекватного увеличения числа экспериментальных $|F(hkl)|$ и повышения их точности. Поэтому такие задачи можно решать только при очень прецизионных исследованиях и на основе большого массива экспериментальных данных.

* Все тензоры симметричны к любой перестановке индексов.

Анализ деталей распределения электронной плотности по элементарной ячейке. Попытки выявить перераспределение электронной плотности при переходе от изолированных атомов к молекулам и кристаллам делались уже давно. Но только успехи в экспериментальной и расчетной технике РСА, относящиеся к концу 60-х — началу 70-х годов, позволили достичь необходимого уровня точности.

Постановка задачи довольно проста. Рентгеноструктурное исследование, выполненное при тщательном учете всех побочных факторов, искажающих интенсивность дифракционных лучей, дает распределение электронной плотности по ячейке $\rho(xyz)$. С другой стороны, используя данные по радиальному распределению электронной плотности в изолированных атомах и нейтронографические данные о координатных и тепловых колебаниях ядер, можно построить модельную структуру, состоящую из формально изолированных (невзаимодействующих) атомов, совершающих тепловые колебания. Обозначим распределение плотности в такой модельной структуре через $\rho_0(xyz)$. Рентгеноструктурное исследование дает реальное распределение $\rho(xyz)$ по структуре, состоящей из взаимодействующих атомов*. Разность $\rho(xyz) - \rho_0(xyz)$ отвечает перераспределению электронной плотности при образовании химических связей между атомами кристалла. Обычно такое разностное распределение называют *деформационной* электронной плотностью.

Фактически разностное распределение электронной плотности $\Delta\rho(xyz)$ рассчитывается как ряд Фурье с коэффициентами:

$$\Delta F(hkl) = F(hkl) - \sum_{j=1}^N f_j \tau_j^{(h)} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (92)$$

где $F(hkl)$ — структурные амплитуды, полученные из рентгеновского эксперимента; f_j — табличные значения атомных амплитуд изолированных атомов; $\tau_j^{(h)}$ — температурный фактор с константами, полученными из нейтронографических данных; x_j, y_j, z_j — координаты атомов.

На рис. 61 приведено разностное распределение электронной плотности в молекуле кристалла циануровой

* Это утверждение не вполне точно, поскольку начальные фазы определяются из $F_{\text{выч}}$, т. е. из модельной структуры.

кислоты *. Распределение выявляет повышение электронной плотности в связях C—N, C—O и N—H, а также на периферии атомов кислорода. Последнее находится в соответствии с представлением о неподеленных парах электронов, локализованных в определенных секторах пространства, окружающего эти атомы.

На рис. 62 показано разностное распределение в катионах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и анионах $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ двойного комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)]_6[\text{Co}(\text{CN})_6]**$. В обоих случаях показаны сече-

ния, проходящие по плоскости (110) комплекса. Разностные распределения выявляют не только электроны связи и неподеленные пары, но и четыре максимума электронной плотности вблизи ядра переходного металла. По своему расположению эти максимумы отвечают последнему заполненному энергетическому уровню октаэдрического комплекса металла с электронной конфигурацией d^6 , а именно σ -несвязывающей молекулярной орбитали t_{2g} , образованной при участии атомных орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Обнаружить заполнение электронами отдельной МО в данном случае удастся потому, что в той области пространства, где располагаются максимумы волновой функции уровня t_{2g} , другие МО системы вносят незначительный вклад в электронную плотность.

Помимо деформационной электронной плотности в последнее время начали использовать другой тип разностных распределений. Из экспериментального $\rho(xyz)$ вычитается не полная электронная плотность изолированных атомов, а лишь электронная плотность их остовов — внутренних электронных оболочек. Такие разностные распределения называют валентными. Если

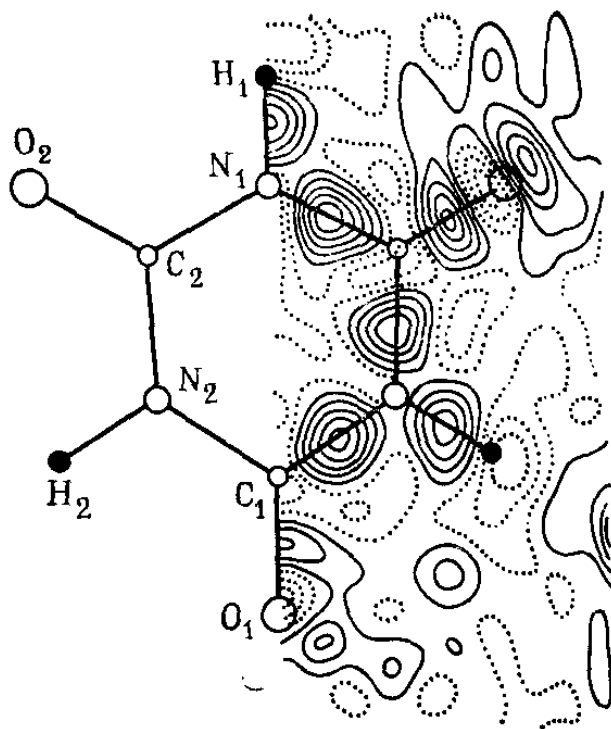


Рис. 61. Разностное распределение электронной плотности в молекуле циануровой кислоты

* Jones D., Pautler D., Coppens P. — *Acta crystallogr.*, A 28, 635, 1972.

** Wata M., Saito Y. *Acta crystallogr.*, B 29, 822, 1973.

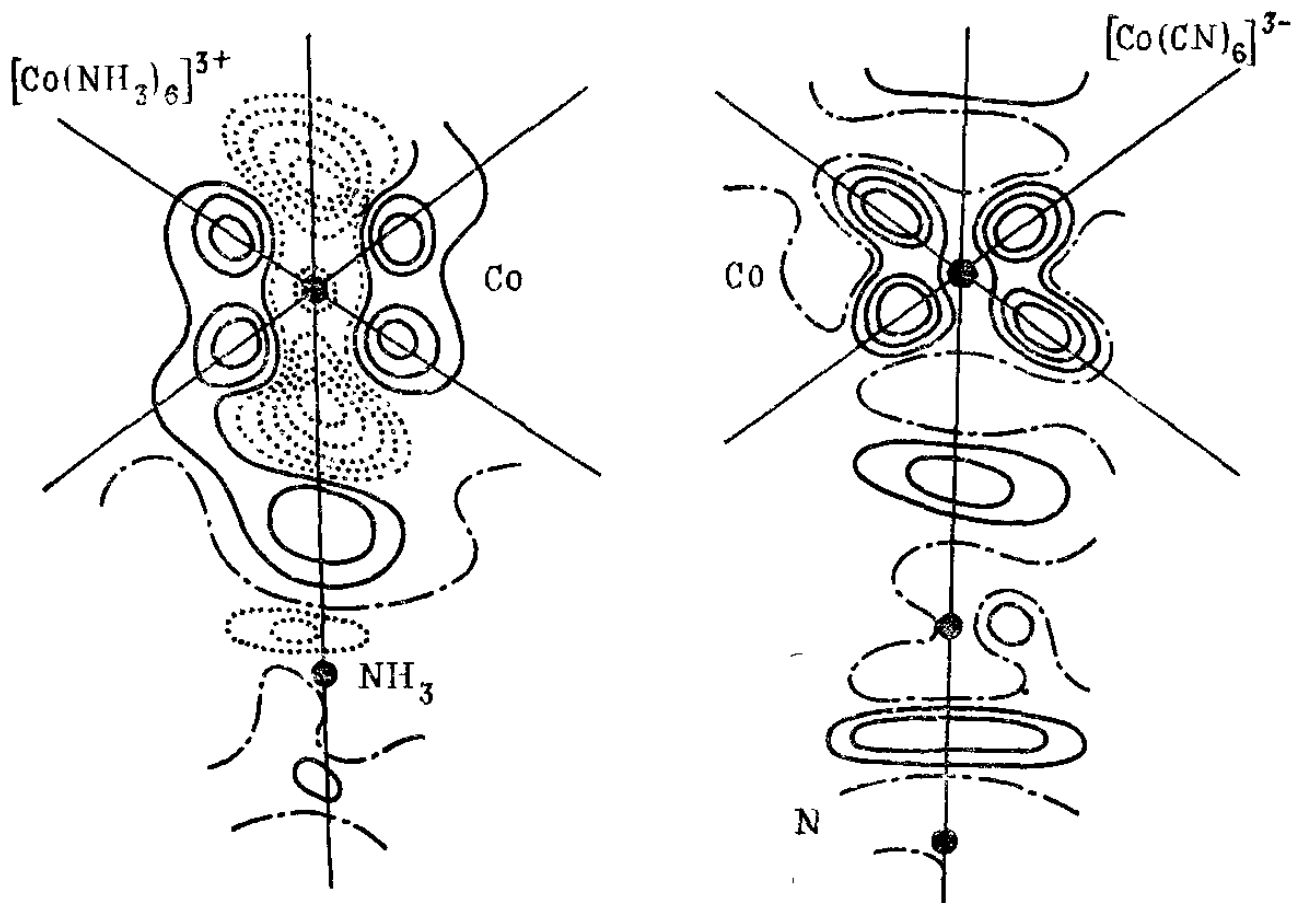


Рис. 62. Разностное распределение в сечении (110) катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и аниона $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ в структуре $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

бы при исследовании комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ было рассчитано валентное распределение, то в принципе оно должно было бы выявить не перераспределение валентных электронов изолированного атома Co на t_{2g} -орбиталях при координации, а полное распределение электронов по всем валентным орбиталям в условиях октаэдрического окружения атома Co шестью молекулами NH_3 и в условиях аналогичного окружения шестью группами CN.

Разностные распределения электронной плотности часто используются и в непрецизионном структурном анализе для выявления наиболее легких атомов в структуре (чаще всего атомов водорода). В этом случае в $F(hkl)_{\text{выч}}$ включаются только те атомы, положение которых уже установлено. В разностном распределении $\Delta\rho(xyz)$ этого типа должны остаться только те атомы, которые не были учтены в $F(hkl)_{\text{выч}}$.

Определение параметров волновых функций. Рассмотренные выше примеры демонстрируют возможности РСА как вспомогательного средства решения квантово-химических задач. В более общем виде взаимосвязь между рентгеноструктурным анализом и квантовой химией устанавливается через соотношение

$$\rho(xyz) \cong \sum_s |\Psi_s|^2, \quad (93)$$

где Ψ_s — волновые функции всех МО системы, заполненных электронами.

При решении уравнения Шредингера для системы любым из существующих приближенных методов приходится вводить те или иные параметры, оценить которые возможно либо на основе дополнительных теоретических соображений, либо исходя из экспериментально устанавливаемых свойств. Соотношением (93) в качестве одного из таких свойств привлекается электронная плотность, определяемая экспериментально в процессе рентгеноструктурного исследования.

Схематически это осуществляется следующим образом. Допустим, что волновые функции задаются лишь приближенно и определяются через совокупность параметров $\alpha_i, i=1, 2, \dots$. Соотношение (93) имеет, следовательно, смысл лишь приближенного равенства.

Выполним обращение Фурье обеих частей равенства. В левой части по (33) получим структурную амплитуду $F(hkl) = |F(hkl)|_{\text{экс}} e^{i\varphi_{hkl}}$. Обращение Фурье правой (теоретической) части имеет вид

$$F(hkl, \dots, \alpha_i, \dots)_{\text{теор}} = \sum_s \int |\Psi_s(xyz, \dots, \alpha_i, \dots)|^2 e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dV. \quad (94)$$

Эта величина — функция не только целочисленных индексов hkl , но и искомых параметров α_i .

Составим функционал:

$$\Phi_w = (\dots, \alpha_i, \dots) = \sum_{hkl} w_{hkl} \{ |F(hkl)|_{\text{экс}} - |F(hkl, \dots, \alpha_i, \dots)|_{\text{теор}} \}^2. \quad (95)$$

Требуется найти такие α_i , которые делали бы этот функционал минимальным. Вопрос, следовательно, сводится к решению системы уравнений

$$\frac{\partial \Phi_w}{\partial \alpha_i} = 0, \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (96)$$

относительно неизвестных α_i .

Если задача заключается лишь в уточнении параметров α_i по структурным данным, то ее решение попадает в рамки метода наименьших квадратов, описанного в предыдущем разделе [с заменой ξ_i на α_i в уравнении (78)].

Более конкретные формулы и схемы использования структурных задач в квантовой химии зависят от метода, принятого при решении уравнения Шредингера системы.