

УДК 548.735

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

И. Ф. БУРШТЕЙН, Б. М. ЩЕДРИН, Т. П. МАЛИНОВСКИЙ, Н. В. РАННЕВ

УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛНЫ ОБРЫВА ТЯЖЕЛОГО АТОМА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 15 VII 1975)

При расшифровке кристаллических структур, включающих атомы тяжелых элементов, нередко приходится сталкиваться с фактом появления на патерсоновском распределении дополнительных максимумов, происхождение которых связано с ограниченностью эксперимента по $s = \sin(\theta/\lambda)$ ⁽¹⁾. Действительно, пусть в независимой части элементарной ячейки находится атом, настолько превосходящий по рассеивающей способности остальные, что $f_z(s_{\max}) > Z_{\text{л}}$, т. е. кривая атомного рассеивания тяжелого атома обрывается на значении, превышающем величину порядкового номера легких атомов. Тогда на распределении электронной плотности, построенной по ограниченному набору $\{F_z\}$, вокруг максимума, соответствующего положению тяжелого атома, появятся сателлитные пики, превосходящие по высотам максимумы остальных атомов.

Функция Патерсона есть самосвертка указанного распределения

$$P(u) = \int_V \rho(x+u)\rho(x) dV_x,$$

а следовательно, последняя содержит максимумы, соответствующие свертке области сателлитных пиков с максимумом тяжелого атома. Это приводит к образованию системы точек, не отвечающих межатомным расстояниям, а увеличение числа пиков — к возникновению дополнительных перекрытий, искажению высот и формы максимумов, а также к возможному смещению реально различных максимумов относительно положений, соответствующих фиксации тяжелых атомов.

Если при этом не учитывать вероятной высоты сателлитных пиков на распределении электронной плотности, то трудно оценить весовой вклад каждого вектор-расстояния в тот или иной патерсоновский максимум.

Все сказанное приводит к снижению эффективности любого патерсоновского метода, в частности, метода тяжелого атома, которым обычно расшифровываются структуры данного типа ⁽¹⁾.

В работах ^(2, 3) для устранения влияния обрыва ряда на распределение электронной плотности предложено ввести к коэффициентам Фурье множители, построенные по аналогии с одномерными σ -множителями Лапюша ⁽⁴⁾; эффективность введения σ -множителей проиллюстрирована на соответствующих одномерных и двумерных распределениях ^(2, 3). Кроме того проведено сопоставление с ранее применявшимся методом сглаживания обрыва за счет введения искусственной температурной поправки на примере гипотетической структуры.

При расшифровке структур с тяжелым атомом σ -множители приходится вводить уже на стадии отыскания положений тяжелого мотива, как это сделано при расшифровке структуры SbNbO_4 .

Экспериментальный материал получен на автодифрактометре («Синтекс»), $s_{\max} \leq 0,81 \text{ \AA}^{-1}$, $\lambda \text{MoK}\alpha$; параметры ромбической ячейки $a = 5,535(3)$, $b = 4,904(3)$, $c = 11,809(5)$; группа симметрии $Pna\ 2_1$, $Z = 4$.

Значения атомного фактора для сурьмы и ниобия при $s_{\max}$ соответственно равны 19,5 и 15,8, что значительно превосходит наибольшее значе-

ние кривой атомного рассеяния кислорода (рис. 1). Данный обрыв создает на распределении электронной плотности сателлитные пики, достигающие 20% от основного максимума. Соответствующее патерсоновское распределение (рис. 2) содержит 80 максимумов, образующих почти правильную систему точек. Теоретически же состав SbNbO_4 может дать всего 76 различных патерсоновских максимумов в независимой части элементарной ячейки.

Для выделения пиков связки и взаимодействия тяжелого мотива на патерсоновском распределении, естественно, устранить сателлитные пики на распределении электронной плотности, т. е. $|F_s|^2$ следует умножить на σ^2 , где в соответствии с ^(2, 3)

$$\sigma_{h,k,l} = \frac{\sin[\pi h/(H(k,l)+1)] \cdot \sin[\pi k/(K(h,l)+1)] \cdot \sin[\pi l/(L(h,k)+1)]}{\pi^3 hkl / \{ [H(k,l)+1][K(h,l)+1][L(h,k)+1] \}},$$

а $H(k,l)$, $K(h,l)$, $L(h,k)$ — соответственно наибольшее значение h при фиксированных значениях k и l , k при фиксированных значениях h и l , l при фиксированных значениях h и k .

Полученное в результате патерсоновское распределение представлено на рис. 3. Даже беглый взгляд дает полное впечатление об эффективности предлагаемого метода. Если на первом распределении невозможно выделить разумного варианта тяжелого мотива (программа поиска положений тяжелых атомов выдавала несколько вариантов, причем оптимальный состоял из 11 атомов примерно равного веса, из которых только один тяжелый атом был истинным), то на втором даже без помощи ЭВМ однозначно выделяется один тяжелый мотив из атомов Sb и Nb. При этом стоит отметить, что устранение обрыва ряда привело к выделению почти всех пиков: пики взаимодействия 0,38, 0, 0,24 и 0,12, 0,50, 0,24, сместились в нужном направлении по u , пики связки типа $2x$, $2y$, 0,50 практически не сместились, на проколе u , 0,50, 0,50 кроме ранее имевшегося пика 0,30, 0,50, 0,50 выделился (эффект, обычно называемый обострением) пик 0,48, 0,50, 0,50 и на проколе 0,50, v , 0 намечился, хотя и не выделился, харкеровский пик в районе 0,50, 0,40, 0.

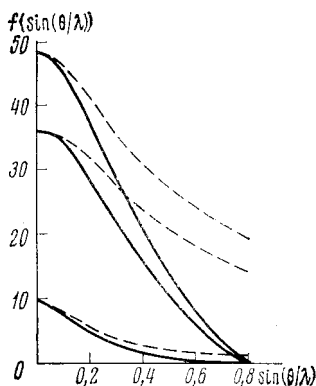


Рис. 1. Вид функций атомного рассеяния атомов Sb, Nb, O. Сплошной линией даны кривые, исправленные на обрыв ряда

Таким образом, введение σ -множителей дало возможность выделить полностью мотив тяжелых атомов. Дальнейшая расшифровка структуры проводилась по набору $\sigma|F_s|$ методом тяжелого атома. Для расчета F_s использовали атомные кривые, пересчитанные с учетом поправки на обрыв ряда. Вид этих кривых представлен на рис. 1, где для сравнения нанесены и неисправленные атомные кривые. Пересчет кривых атомного рассеяния осуществлен с использованием сплайн-аппроксимации 2-го порядка ^(5, 6). На распределении электронной плотности, рассчитанном с учетом σ -множителей, обнаружено 8 максимумов, высоты которых позволяли интерпретировать их как положения атомов кислорода, в то время как на обычном синтезе таких максимумов оказалось 42.

Величина R -фактора практически мало чувствительна к введению поправки на обрыв ряда, что дает возможность работать только с $\sigma|F_s|$ при отыскании модели структуры. Поиск модели осуществлялся по программам системы «Спартак». Заключительная стадия уточнения структуры выполнена по комплексу «Кристалл» ⁽⁷⁾ без учета σ -множителей. Заключительное значение R -фактора в изотропном приближении 6,9% подтверждает справедливость выбранной схемы решения.

σ -Множители играют определенную роль при автоматизации расшифровки структур на основе патерсоновских методов, так как устраняют пики, которые не могут быть интерпретированы ЭВМ. Таким образом, общая схема решения структур с тяжелыми атомами может быть представлена следующим образом: 1) получение модифицированных экспериментальных структур амплитуд с учетом σ -множителей; 2) расчет кривых атомного рассеивания, исправленных на обрыв ряда; 3) расчет функции Патерсона по модифицированным структурным факторам ($\sigma^2|F_o|^2$) с по-

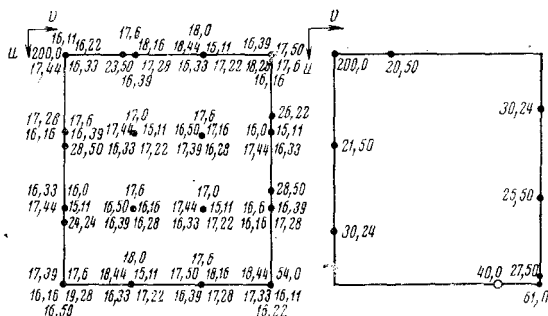


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Трехмерная функция Патерсона SbNbO_4 в точечном виде до сглаживания. Ряд точек совмещает несколько пиков, в связи с чем вокруг них имеется несколько пар чисел. Первая из них обозначает «вес» пика (в относительной шкале), вторая — координату w (в сотых долях ячейки)

Рис. 3. Трехмерная функция Патерсона SbNbO_4 в точечном виде после введения σ -множителей. Светлым кружком обозначено положение не выявившегося пика

следующим определением тяжелого мотива; 4) расчет распределения электронной плотности по тяжелым атомам с использованием модифицированных коэффициентов Фурье и извлечение информации о положениях легких атомов; 5) уточнение полученной модели структуры по экспериментальным структурным амплитудам (в случае расчета промежуточных распределений электронной плотности используются модифицированные структурные амплитуды и атомные кривые).

В заключение следует заметить, что использование σ -множителей может оказаться эффективным при расшифровке белковых структур, так как, с одной стороны, практика расшифровки требует наличия тяжелого атома, а с другой, волны обрыва сильно искажают соответствующие распределения.

Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

Научно-исследовательский вычислительный центр
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
15 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, ч. II, М., Изд-во МГУ, 1960, стр. 507.
- ² В. М. Щедрин, Канд. дисс., М., Инст. кристаллогр. АН СССР, 1967.
- ³ В. М. Щедрин, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 14, 3, 502 (1969).
- ⁴ К. Ланцош, Практические методы прикладного анализа, М., Физматгиз, 1961, стр. 230.
- ⁵ Е. П. Веденеев, Н. П. Жидков, В. М. Щедрин, Журн. вычислит. матем. и матем. физ., т. 10, 2, 433 (1970).
- ⁶ Г. И. Марчук, Методы вычислительной математики, Новосибирск, «Наука», 1973, стр. 91.
- ⁷ А. Б. Товбис, В. М. Щедрин, Комплекс программ для решения задач структурного анализа кристаллов, М., Изд-во МГУ, 1968.