

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Исследование строения молекул высокотемпературного пара по рассеянию быстрых электронов, *ТВТ*, 1964, том 2, выпуск 2, 280–291

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.231.219.178

6 ноября 2024 г., 22:59:21



УДК 539.193

ОБЗОР

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПАРА
ПО РАССЕЯНИЮ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов

В обзоре изложено современное состояние методов получения и теории расшифровки электронограмм высокотемпературного пара. Обсуждены особенности, наиболее характерные для структурного исследования при высоких температурах. Рассмотрены некоторые перспективы развития высокотемпературной газовой электронографии.

Современная теплофизика широко использует экспериментальные и расчетные физико-химические методы. Для решения многих задач необходимо знать термодинамические функции компонентов системы. В последние годы для расчета функций в особенности широко применяются методы статистической термодинамики. Они позволяют вычислить термодинамические функции газа, если известна последовательность всех энергетических уровней молекул и соответствующие им величины внутренней энергии. Поэтому экспериментальное исследование энергетики молекулы и тесно связанное с ним изучение ее геометрической конфигурации приобрело в последние годы большое практическое значение.

Экспериментальные методы, при помощи которых получено подавляющее большинство сведений о геометрическом строении молекул, реализуют в том или ином варианте две основные возможности исследования микросистем: к первой из них относятся разнообразные спектроскопические методы, основанные на изучении уровней энергии вращения исследуемой молекулы — они позволяют определить моменты инерции и, следовательно, рассчитать соответствующую им геометрическую конфигурацию; вторая группа — совокупность дифракционных методов — дает возможность найти квадрат модуля зависящей от геометрической конфигурации молекулы волновой функции системы «рассеивающая молекула плюс рассеиваемая частица». Зная решение уравнения Шредингера для той же системы и сопоставляя квадрат его модуля с экспериментальными значениями, можно найти структуру исследуемой молекулы. При этом в зависимости от целей и задач исследования изучают рассеяние рентгеновых лучей, электронов, нейтронов или протонов.

В случае газообразного вещества, в особенности при исследовании высокотемпературного пара, наиболее простой по технике эксперимента оказывается газовая электронография — изучение рассеяния электронов малым объемом газа или пара исследуемого вещества. Этот метод позволяет получить сведения не только о геометрической конфигурации, но и о характеристиках силового поля исследуемой молекулы. Разработка высокотемпературной газовой электронографии по существу была начата в тридцатые годы исследованием галогенидов элементов первой группы перио-

дической системы [1, 2]. В Советском Союзе этот метод развивается с начала пятидесятых годов в работах Фроста, Акишина и сотрудников [3, 4] в Московском университете. К настоящему времени этой группой изучено большое число молекул труднолетучих соединений [5—10]. В 1960 г. Бауэр, Ино и Портер [11] также разработали высокотемпературную методику и исследовали паробразный хлорид лития.

Определить понятие «труднолетучее соединение» и очертить границы высокотемпературной области можно только условно. Более или менее естественная верхняя граница — температура, выше которой молекула перестает существовать как химическая индивидуальность. Нижняя граница температур неопределенна. Можно, например, условиться подразумевать под труднолетучим соединением, находящимся в твердом агрегатном состоянии при стандартных термодинамических условиях. Более строго, следуя Брюэру и Сирси [12], можно определить рассматриваемую область не температурными границами, а характерными химическими реакциями. При этом наиболее характерной особенностью высокотемпературной области является химическая «странность» вещества, т. е. существование стабильных соединений и валентных состояний, необычных с точки зрения классической стереохимии и теории валентности. В высокотемпературном паре могут существовать ассоциированные молекулы типа Li_nF_n или же продукты диссоциации такие, как, например, Al_2O над окисью алюминия. Нередко в паре существует целый набор молекул с различным количеством составляющих их атомов (продукты испарения углерода и т. д.).

Сложность состава газовой фазы во многом определяет особенности высокотемпературного структурного исследования. Прежде всего необходимо принимать во внимание, что состав фазы зависит от того, находится ли исследуемый пар в равновесии с твердой или жидкой фазой. Далее, поскольку состав газовой фазы нередко неизвестен, структурное исследование пара должно сопровождаться изучением его состава в тех же условиях. По-видимому, наиболее эффективным методом исследования молекулярного состава, который можно использовать в общем случае высокотемпературного эксперимента, является масс-спектрометрия. Тем не менее, совместное использование масс-спектрометрии и газовой электронографии в настоящее время затруднено, так как области температур и давлений пара, оптимальные для применения этих двух методов, значительно различаются. Масс-спектрометрический анализ использует технику молекулярных пучков, т. е. давления пара 10^{-2} мм рт. ст. В то же время общеупотребительная фотографическая регистрация дифракционной картины и малые сечения рассеяния быстрых электронов молекулами вынуждают исследовать пар при давлениях $\sim 5-10$ мм рт. ст. и выше. Поэтому одной из экспериментальных проблем высокотемпературного электронографического эксперимента является переход к более чувствительным методам регистрации рассеянных электронов. Это позволит повысить точность определения интенсивности рассеяния, отказаться от ряда допущений при расшифровке электронограмм и даст возможность проводить структурное исследование в условиях, близких масс-спектрометрическому эксперименту. Первая попытка решения этой сложной задачи была предпринята недавно Бауэром и Кимура [13].

1. Геометрическая конфигурация молекулы и ее характеристики

Пусть положение N атомов молекулы $X_n Y_m \dots Z_l$ ($n + m + \dots + l = N$) исследуемого вещества характеризуется набором N радиус-векторов ядер атомов. Из этих N векторов можно образовать $N(N-1)/2$ разностей $r_{ij} = r_i - r_j$, которые в свою очередь будут определять взаимное расположение ядер атомов молекулы, т. е. межъядерные расстояния. Легко видеть, что если отвлечься от положения центра тяжести молекулы в пространстве и ориентации молекулы относительно выбранной системы ко-

ординат, то из $N(N-1)/2$ величин r_{ij} независимыми будут только $3N-6$ параметров. Будем в дальнейшем характеризовать геометрическую конфигурацию полным набором параметров жесткой модели исследуемой молекулы. Так, для молекулы XY_2Z (рис. 1) из шести возможных межъядерных расстояний параметрами будут являться все шесть; при увеличении числа атомов в молекуле количество параметров становится меньше, чем полное число возможных межъядерных расстояний.

Для того чтобы характеризовать геометрическую конфигурацию молекулы, удобно ввести в пространство межъядерных расстояний r функцию радиального распределения $rD(r)$, которая представляет собой вероятность взаимного расположения пар ядер атомов молекулы. Нетрудно видеть, что в случае жесткой конфигурации молекулы функция радиального распределения представляет собой (рис. 2)

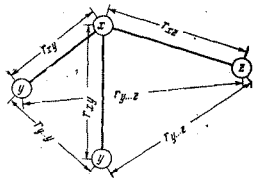


Рис. 1. Модель молекулы типа XY_2Z

$$rD_0(r) = \sum_{i,j=1}^N A_{ij} \delta(r - r_{ij}), \quad (1)$$

где $\delta(r - r_{ij})$ — дельта-функция Дирака, т. е. функция, отличная от нуля только в точке $r = r_{ij}$.

Однако только в грубом приближении молекула может рассматриваться жесткой, со строго фиксированными межъядерными расстояниями. В реальном паре в результате столкновений возбуждаются вращательные и колебательные уровни молекулы и межъядерные расстояния изменяются во времени. Поэтому плотность вероятности взаимного расположения ядер существенно отличается от суммы дельта-функций и определяется потенциальной энергией молекулы. Она должна быть максимальной для некоторого наиболее вероятного значения межъядерного расстояния, изменяющегося в процессе колебаний. Она должна также быстро убывать как при увеличении, так и при уменьшении расстояния между ядрами. Поэтому функция радиального распределения представляет собой в действительности набор узких пиков, полуширина каждого из них определяется амплитудой колебаний соответствующей пары ядер (рис. 2):

$$rD(r) = \sum_{i,j=1}^N A_{ij} P_{ij}(r). \quad (2)$$

Существенно, что при сближении ядер молекулы основную роль играют силы отталкивания атомных остовов, при удалении — силы, изменяющиеся по другому закону и ответственные за образование химической связи. Поэтому, как правило, пики $rD(r)$ являются асимметричными.

Таким образом, при учете внутримолекулярного движения понятие межъядерного расстояния усложняется: вместо жестко фиксированного расстояния между ядрами можно определять ряд равноправных структурных параметров [14—17]. Так, наиболее вероятное значение межъядерного расстояния $r_{\max, ij}$ определяется естественным условием:

$$\left[\frac{dP_{ij}(r)}{dr} \right]_{r=r_{\max, ij}} = 0. \quad (3)$$

Если ввести набор моментов $M_p^{(k)}$ k -го порядка функции $P_{ij}(r)$,

$$M_p^{(k)} = \int_0^{\infty} (r - r_{g, ij})^k P_{ij}(r) dr / \int_0^{\infty} P_{ij}(r) dr, \quad (4)$$

то центр тяжести пика или среднее значение межъядерного расстояния $r_{g, ij}$ определяется из условия:

$$M_p^{(1)} = 0. \quad (5)$$

Аналогичным образом могут быть введены и другие структурные характеристики.

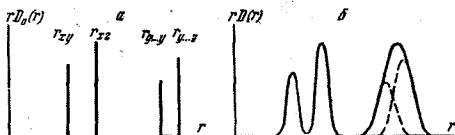


Рис. 2. Кривые радиального распределения для жесткой (а) и колеблющейся (б) молекулы типа XY_2Z

Существенной особенностью современного структурного эксперимента является то, что разные экспериментальные методы приводят к различным структурным характеристикам, отличающимся друг от друга по величине. Так, газовая электронография дает возможность определить функцию радиального распределения, а следовательно, центр тяжести $r^{(D)}_{g, ij}$ пика кривой $rD(r)$ или же его максимальное значение. В результате спектроскопического эксперимента могут быть получены средние значения моментов инерции для какого-либо колебательного уровня и соответствующая им конфигурация молекулы [18—19]. Поэтому для того, чтобы иметь возможность корректно сопоставлять экспериментальные результаты различных методов, в настоящее время рекомендовано приводить полученные данные к абстрактной равновесной геометрической конфигурации молекулы. Она представляет собой жесткую конфигурацию, соответствующую минимуму потенциальной энергии. Таким образом, структурное определение оказывается тесно связанным с изучением энергетики молекулы, ее колебательного и вращательного спектра. Это обстоятельство накладывает в особенности существенный отпечаток на структурное исследование высокотемпературного пара.

II. Методика получения и расшифровки электронограмм молекул

Газовая электронография основана на изучении углового распределения интенсивности рассеяния электронов в вакууме малым объемом пара исследуемого вещества. Типичная схема установки для электронографического исследования труднолетучих соединений показана на рис. 3.

Монохроматический электронный луч с определенной длиной волны электронов создается осветительной системой электронографа, питающейся от стабилизированного высоковольтного выпрямителя. Для того чтобы создать в точке пересечения с лучом малый объем пара, используется испарение исследуемого вещества из ампулы, над узким соплом которой проходит электронный луч. Далее исследуемое вещество конденсируется на специальных приемниках и откачивается высокопроизводительной вакуумной системой электронографа. Исследование высокотемпературного пара привело к конструированию специальных испарителей, использующих мощные источники питания. При этом для нагрева ампулы с исследуемым веществом оказался очень удобным метод электронной бомбардиров-

ки, практически не возмущающий электронный луч и позволяющий нагреть ампулу испарителя до 2000—2500° С. Для регистрации дифракционной картины рассеянных электронов в настоящее время повсеместно используется фотографическая пластинка. Поскольку световое излучение раскаленных деталей испарителя также воздействует на эмульсию фотоэластики, применяются различные методы защиты фотоэмульсии, которые дают возможность отделить световую составляющую от рассеянных

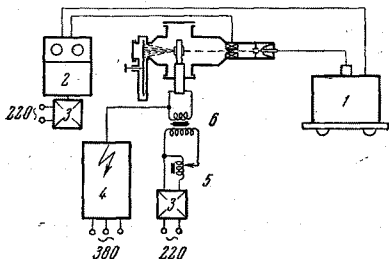


Рис. 3. Блок-схема установки для электронографического исследования строения молекул труднолетучих соединений [4]:

1 — высоковольтная выпрямительная схема; 2 — пульт управления; 3 — феррорезонансные стабилизаторы; 4 — выпрямитель для питания испарителя; 5 — трансформатор, регулирующий накал нитодов испарителя; 6 — разделительный трансформатор и выпрямительная схема питания нитодов

электронов. Одним из наиболее простых методически и эффективных методов защиты является полив фотоэмульсии черной тушью, которая смывается перед проявлением фотоэластики (подробное описание высокотемпературной электронографической методики см. в [4]).

Важной особенностью электронографического эксперимента является резкое уменьшение интенсивности рассеяния электронов с увеличением угла рассеяния, т. е. вдоль любого радиуса дифракционной картины с центром в точке, совпадающей с пятном нерассеянного электронного луча. Поэтому, чтобы увеличить область углов рассеяния, в которой на фотоэластике с ее ограниченной шириной может быть зафиксирована дифракционная картина, в электронографической практике широко используется метод вращающегося сектора [20, 21]. Сектор представляет собой металлический диск с вырезом, угол раскрытия которого пропорционален какой-либо степени (как правило, кубу) угла рассеяния. Если совместить ось вращения сектора с направлением электронного луча, то экспозиция фотоэластики, перед которой вращается сектор, будет плавно увеличиваться от центра к периферии электронограммы, компенсируя уменьшение интенсивности рассеянных электронов. Это позволяет зарегистрировать на электронограмме в большой области углов рассеяния молекулярные особенности дифракционной картины и при помощи микрофотометра получить объективное распределение интенсивности рассеяния.

Будем в дальнейшем называть совокупность углов рассеяния обратным пространством и выражать углы рассеяния в единицах размерности Å^{-1} :

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta / 2, \quad (6)$$

где λ — длина волны электронов; θ — угол рассеяния, отсчитываемый от направления электронного луча.

Теоретическое выражение для угловой зависимости интенсивности рассеяния $I(s)$ можно найти, решая уравнение Шредингера, соответствующее процессу рассеяния. Предполагая, что электронный луч бесконечно тонок и монохроматичен, а рассеивающий объем бесконечно мал, можно получить (см. подробнее [22]):

$$I(s) = k[I_a(s) + I_M(s)], \quad I_a(s) = \sum_{i=1}^N \left\{ [f_i(s)]^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right\} \quad (7)$$

$$I_M(s) = \sum_{i,j=1}^N f_i(s)f_j(s) \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(r)}{sr} \sin sr \, dr,$$

где $f_i(s)$ — амплитуда упругого рассеяния электронов i -ым атомом исследуемой молекулы; $S_i(s)$ — так называемый фактор неупругого рассеяния электронов i -ым атомом.

В этом выражении геометрической конфигурацией молекулы определяется только член $I_M(s)$, который может быть использован для изучения структуры молекулы. Тем не менее быстрое затухание атомных амплитуд с увеличением s привело к тому, что вместо $I_M(s)$ практически во всех электронографических методиках вводят молекулярную составляющую интенсивности рассеяния [23]:

$$sM(s) = s \frac{I_M(s)}{I_a(s)} = \sum_{i,j=1}^N \frac{f_i(s)f_j(s)}{I_a(s)} \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(r)}{r} \sin sr \, dr. \quad (8)$$

Угловая зависимость атомных амплитуд рассеяния определяется распределением электронной плотности атомов. В настоящее время известен ряд таблиц $f(s)$, рассчитанных в различных теоретических приближениях для всех атомов периодической системы (см., например, [24—27]). Расчет атомных амплитуд существенно упрощается, если использовать первое приближение Борна теории рассеяния [28]. Более того, в этом приближении, начиная с достаточно малых углов рассеяния ($\sim 3-5 \text{ \AA}^{-1}$)

$$\frac{f_i(s)f_j(s)}{I_a(s)} \approx \frac{Z_i Z_j}{\sum_{k=1}^N (Z_k^2 + Z_k)}; \quad (9)$$

$$sM(s) = \int_0^{\infty} \left[\sum_{i,j=1}^N \frac{Z_i Z_j}{\sum_{k=1}^N (Z_k^2 + Z_k)} \frac{P_{ij}(r)}{r} \right] \sin sr \, dr = \int_0^{\infty} rD(r) \sin sr \, dr. \quad (10)$$

Таким образом, молекулярная составляющая интенсивности рассеяния и функция радиального распределения являются парой синус-преобразований Фурье. Это существенно облегчает расшифровку электронограмм, поскольку интеграл Фурье молекулярной составляющей, полученной экспериментально, непосредственно позволяет определить приближенные величины межъядерных расстояний молекулы и амплитуд колебаний ее ядер.

Обозначим $x = r - r_{e,ij}$, где $r_{e,ij}$ — равновесное межъядерное расстояние. Тогда, используя (2) и (10) и совершая замену $P_{ij}(r) \equiv P_{ij}(x)$, легко получить более удобное выражение:

$$sM(s) = \frac{1}{\sum_{k=1}^N (Z_k^2 + Z_k)} \sum_{i,j=1}^N Z_i Z_j B_{ij}(s) \sin [sr_{e,ij} + \varphi_{ij}(s)], \quad (11)$$

$$B_{ij}(s) = \left\{ \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P_{ij}(x)}{r + r_e} \sin sx dx \right]^2 + \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P_{ij}(x)}{x + r_{e,ij}} \cos sx dx \right]^2 \right\}^{1/2},$$

$$\varphi_{ij}(s) = \arctg \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P_{ij}(x)}{x + r_{e,ij}} \sin sx dx \middle/ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{P_{ij}(x)}{x + r_{e,ij}} \cos sx dx \right).$$

Как отмечалось выше, функция радиального распределения в окрестности пика монотонно убывает при увеличении $|r - r_{e,ij}|$. Поэтому $B_{ij}(s)$ и $\varphi_{ij}(s)$ являются монотонно изменяющимися функциями, причем $B_{ij}(s)$ — монотонно уменьшается при увеличении s . Таким образом, молекулярная составляющая интегральности рассеяния представляет собой сумму членов типа затухающей синусоиды с частотами, определяющимися величинами межъядерных расстояний. Затухание каждого члена обусловлено колебаниями ядер молекулы*. Изменяющаяся с углом рассеяния фаза $\varphi_{ij}(s)$ в основном зависит от асимметрии колебаний соответствующей пары ядер; для симметричной относительно $r_{e,ij}$ функции $P_{ij}(r)$ с достаточно хорошим приближением $\varphi_{ij}(s) = 0$.

Если рассматривать малые колебания ядер молекулы, считая их гармоническими, то, естественно, отличия функции $P_{ij}(r)$ от симметричной должны быть малы. Тогда, пренебрегая малой асимметрией (см. следующий раздел),

$$rD(r) = \frac{1}{\sum_{k=1}^N (Z_k^2 + Z_k)} \sum_{i,j=1}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij} [\bar{l}_{ij}^2]^{1/2}} \exp \left[- \frac{(r - r_{ij})^2}{2 \bar{l}_{ij}^2} \right], \quad (12)$$

$$sM(s) = \frac{1}{\sum_{k=1}^N (Z_k^2 + Z_k)} \sum_{i,j=1}^N \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \exp \left[- \frac{\bar{l}_{ij}^2}{2} s^2 \right] \sin sr_{ij}, \quad (13)$$

где среднеквадратичная амплитуда колебаний ядер $[\bar{l}_{ij}^2]^{1/2}$ может быть рассчитана, исходя из известного потенциального поля молекулы.

Эти выражения часто используются для расшифровки электронограмм и позволяют найти межъядерные расстояния с ошибкой 0,01—0,03 Å. Если необходима большая точность, можно использовать более строгие формулы, учитывающие асимметрию функции $P_{ij}(r)$ и некоторые другие факторы (см. подробнее [29]).

На практике применение рассмотренных соотношений для определения геометрической конфигурации молекулы сопряжено с различными допущениями. Прежде всего условия, при которых они выводятся, в электронографическом эксперименте строго не соблюдаются: первое приближение Борна не всегда применимо, электронный луч обладает конечной толщиной, а вместо точечного источника пара вдоль оси луча имеется непрерывное распределение плотности пара с максимумом над соплом ампулы испарителя [30—32]. Кроме того, в электронографе неизбежно возникает дополнительный фон электронов, рассеянных различными деталями аппаратуры и т. д. В основном воздействие всех этих факторов сводится к тому, что молекулярное рассеяние $I_M(s)$ меняется незначительно, а фон электро-

* Нетрудно видеть, что при использовании выражения (1), не учитывающего колебаний ядер, все $B_{ij}(s) = 1/r_{e,ij}$.

вограммы существенно отличается от атомного $I_a(s)$ на величину постоянного рассеяния $I_g(s)$:

$$I(s) = I_a(s) + I_g(s) + I_M(s). \quad (14)$$

В этом случае, исходя из (1), легко получить:

$$I_0(s) = s \frac{I(s)}{I_a(s)} = s \left[1 + \frac{I_g(s)}{I_a(s)} + M(s) \right] = sG(s) + sM(s), \quad (15)$$

где $sG(s)$ — действительный фон электронограммы, который определяется целым рядом случайных факторов и не поддается точному расчету. Поэтому расшифровка электронограмм сводится к двум основным этапам: выделению молекулярной составляющей интенсивности рассеяния из суммы $sM(s)$ и случайной функции фона и интерпретации $sM(s)$ и ее преобразования Фурье с точки зрения структуры исследуемой молекулы.

На первом этапе большинство известных методов выделения $sM(s)$ основаны на знании характера функций $sM(s)$ и $sG(s)$ [30, 33—35]. Так, например, принимая во внимание вид $sM(s)$ и учитывая, что фон электронограммы изменяется плавно, можно провести графически линию фона приближенно между максимумами и минимумами кривой $I_0(s)$ [33, 34].

С другой стороны, зная заранее параметры приближенной модели исследуемой молекулы, можно найти точку s_i , ординаты которой удовлетворяют условию:

$$s_i M(s_i)_{\text{теор}} = 0. \quad (16)$$

В этом случае гладкую линию фона можно провести через точки пересечения кривой $I_0(s)$ с прямыми $s = s_i$ [30]. Естественно, что полученная таким образом кривая $sG_0(s)$ является лишь некоторым приближением к точной функции фона. Поэтому найденная после вычитания $sG_0(s)$ экспериментальная молекулярная составляющая $sM(s)_{\text{экс}}$ должна содержать некоторую случайную составляющую — функцию ошибок $s\Delta M(s)$ (рис. 4):

$$\begin{aligned} sM(s)_{\text{экс}} &= [sG(s) + sM(s)] - sG_0(s) = sM(s) + [sG(s) - sG_0(s)] = \\ &= sM(s) + s\Delta M(s). \end{aligned} \quad (17)$$

Существенно, что ошибки определения линии фона могут быть уменьшены до некоторой минимальной величины, если использовать свойства преобразований Фурье функций $sM(s)$ и $s\Delta M(s)$ [33, 34]. Нетрудно видеть, что

$$\begin{aligned} rD(r)_{\text{экс}} &= \int_0^{\infty} sM(s)_{\text{экс}} \sin sr \, ds = \int_0^{\infty} sM(s) \sin sr \, ds + \int_0^{\infty} s\Delta M(s) \sin sr \, ds = \\ &= rD(r) + r\Delta D(r). \end{aligned} \quad (18)$$

Так как функция радиального распределения представляет собой вероятность взаимного расположения пар ядер, она должна быть равна нулю в областях $r < r_{\text{мин}}$ и $r > r_{\text{макс}}$, где $r_{\text{мин}}$ и $r_{\text{макс}}$ — минимально и максимально возможные для данной молекулы межъядерные расстояния (с уче-

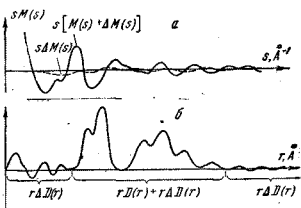


Рис. 4. Отклонения $s\Delta M(s)$ молекулярной составляющей интенсивности рассеяния электронов (а) и обусловленная ими волна ошибок кривой радиального распределения (б)

том колебаний). Кроме того, $rD(r) \geq 0$ во всем пространстве межъядерных расстояний. В то же время можно показать [36], что волна ошибок $r\Delta D(r)$ имеет вид:

$$r\Delta D(r) = \sum_{k=1} C_k \exp(-c_k r^2) \sin s_k r, \quad (19)$$

где C_k , c_k и s_k — случайные числа, определяющиеся конкретным видом $s\Delta M(s)$.

Таким образом (см. рис. 4), на кривой $rD(r)_{\text{экс}}$ можно выделить области, в которых отлична от нуля только волна ошибок. Это дает возможность, используя (19) и подходящую численную методику, найти по областям $r < r_{\text{мин}}$ и $r > r_{\text{макс}}$ коэффициенты формулы (19) и тем самым восстановить волну ошибок во всем пространстве межъядерных расстояний, а следовательно, и найти функцию $s\Delta M(s)$. К сожалению, использование описываемой процедуры осложняется тем, что экспериментальное распределение интенсивности может быть получено лишь в ограниченной области углов рассеяния $s_{\text{мин}} \div s_{\text{макс}}$. В этом случае кривая радиального распределения будет отличаться от точной еще и на величину волны обрыва $r\delta D(r)$ (подробнее см. [37]).

$$rD(r, s_{\text{мин}}, s_{\text{макс}}) = \int_{s_{\text{мин}}}^{s_{\text{макс}}} sM(s) \sin sr \, ds = \int_0^{\infty} sM(s) \sin sr \, ds - \left[\int_0^{s_{\text{мин}}} sM(s) \sin sr \, ds + \int_{s_{\text{макс}}}^{\infty} sM(s) \sin sr \, ds \right] = rD(r) + r\delta D(r). \quad (20)$$

Можно показать, что волна обрыва представляет собой ряд ложных максимумов и минимумов на кривой радиального распределения, которые могут быть ошибочно отнесены к межъядерным расстояниям исследуемой молекулы или могут показать форму структурных пиков. Для подавления волны обрыва используются, как правило, два приема.

В области малых углов рассеяния молекулярная составляющая заменяется теоретической кривой для приближенной, предполагаемой модели молекулы. Для исключения обрыва при $s = s_{\text{макс}}$ вместо $rD(r)$ вводят модифицированную кривую радиального распределения $f(r)$ [37]:

$$f(r) = \int_0^{s_{\text{макс}}} sM(s) \exp(-as^2) \sin sr \, ds, \quad (21)$$

где величина a выбирается из условия оптимального сглаживания волны обрыва.

Было показано [37], что формы пиков на кривых $f(r)$ и $rD(r)$ отличаются в основном полушириной. Поэтому использование модифицированной функции радиального распределения позволяет исключить ложные экстремумы, но в то же время ухудшает разрешение пиков, отвечающих близким по величине межъядерным расстояниям молекулы.

Таким образом, к началу второго этапа расшифровки вся экспериментальная информация о структуре молекулы заключена в двух в сущности эквивалентных кривых — паре преобразований Фурье $sM(s)$ и $f(r)$. Для многих простых молекул дальнейшая расшифровка в терминах геометрической конфигурации не представляет труда. Из кривой радиального распределения легко определить в этом случае межъядерные расстояния и среднеквадратичные амплитуды колебаний, а затем дополнительно проверить правильность структурного определения сопоставлением соответствующей кривой $sM(s)_{\text{теор}}$ с $sM(s)_{\text{экс}}$. Но в более сложных молекулах, как правило, имеются межъядерные расстояния, отличающиеся друг от

друга на величины, меньшие, чем полуширина соответствующих им пиков $f(r)_{\text{экс}}$. При этом расшифровка значительно усложняется, поскольку пики экспериментальной кривой радиального распределения являются композицией перекрытых пиков, отвечающих отдельным расстояниям, и могут дать лишь весьма приближенные значения межъядерных расстояний. Как правило, определение структуры сложных молекул представляет собой сочетание каких-либо вариантов двух различных по математической структуре методов расшифровки кривых $f(r)_{\text{экс}}$ и $sM(s)_{\text{экс}}$: метода последовательных приближений [38] и метода наименьших квадратов [39—42]. (В литературе принято называть любой вариант расшифровки кривой $f(r)_{\text{экс}}$ методом радиального распределения.)

Метод последовательных приближений (проб и ошибок) заключается в сопоставлении экспериментальным кривым $f(r)_{\text{экс}}$ и $sM(s)_{\text{экс}}$ их теоретических аналогов. Обычно $f(r)_{\text{теор}}$ и $sM(s)_{\text{теор}}$ рассчитываются для ряда предполагаемых моделей молекулы исследуемого вещества с последовательным уточнением параметров наиболее достоверной модели. Как критерии сходимости при этом используются индекс разрешения [23], фактор достоверности [43] или же просто качественная визуальная оценка сходимости кривых.

Метод наименьших квадратов заключается в какой-либо численной методике, минимизирующей:

$$Y_s = \sum_{k=1}^K \omega(s_k) [s_k M(s_k)_{\text{экс}} - s_k M(s_k)_{\text{теор}}]^2 \quad (22)$$

или

$$Y_r = \sum_{k=1}^K \omega(r_k) [f(r)_{\text{экс}} - f(r)_{\text{теор}}]^2, \quad (23)$$

где $\omega(s_k)$ и $\omega(r_k)$ — весовые функции.

В качестве численных методик могут использоваться: сведение к итерационному процессу решения линеаризованной системы уравнений, соответствующей условиям (22), (23) [39, 41]; метод поочередного уточнения [42], метод наискорейшего спуска [40] и т. д. Для успешного использования метода наименьших квадратов в нелинейном варианте необходимо знать достаточно близкие к точным исходные значения определяемых параметров. В противном случае минимизация (22), (23) в зависимости от исходного приближения может приводить не только к абсолютному, но и к относительным минимумам Y_s и Y_r . Поэтому нередко расшифровка сводится к выяснению достоверности различных моделей исследуемой молекулы методом проб и ошибок и дальнейшему уточнению параметров наиболее достоверной модели методом наименьших квадратов.

В общем расчетные методики, используемые при расшифровке электронограмм, очень трудоемки, в особенности для сложных молекул. Это обстоятельство в сочетании с большим объемом числовой информации на первоначальных этапах приводит к тому, что в настоящее время расшифровка электронограмм в достаточно высоком приближении становится неосуществимой без применения электронных вычислительных машин. Первый сравнительно полный комплекс программ расшифровки был разработан Бонэмом и Вартеллом [40] в 1959 г. Однако даже в этом комплексе отдельные стадии расшифровки приходится проводить вручную, разрывая машинный процесс вычислений. Кроме этого, описан ряд программ, реализующих некоторые отдельные этапы расшифровки [41, 44—46].

Оценке точности электронографического определения геометрической конфигурации молекул посвящен в последние годы ряд работ [16, 40, 42, 47—50], начиная с пионерской работы Крукшанка и Вирволла [47]. В об-

щем случае ошибка определения геометрических параметров определяется: а) недостаточностью теоретического приближения (теоретическая погрешность);

б) приближенным характером расчетного аппарата (расчетная погрешность);

в) неточностью измерения параметров аппаратуры и несовершенством экспериментальных методик обработки электронограмм (экспериментальная погрешность).

Поскольку теоретическая и расчетная погрешности всегда могут быть сведены к достаточно малой величине выбором соответствующего приближения, основную роль в определении геометрической конфигурации играет экспериментальная погрешность. Характерной особенностью экспериментальной погрешности является то, что вся совокупность случайных факторов, определяющих ошибки эксперимента, может быть разбита на две основные группы. Ряд факторов вызывает отклонения $sM(s)_{\text{экс}}$ в отдельных, ограниченных областях обратного пространства. В то же время ошибки измерения некоторых параметров эксперимента (длины волны электронов, расстояния от центра сопла испарителя до плоскости фотопластинки и т. д.) приводят к одновременному сдвигу всех точек экспериментальных кривых. Полная ошибка измерения основных геометрических параметров молекул, как показывает оценка, составляет для современных электронографических методик величину 0,003—0,010 Å.

В высокотемпературной газовой электронографии точность определения структурных параметров оказывается несколько меньшей, чем при аналогичном исследовании легколетучих веществ. Прежде всего с повышением температуры растет делокализация рассеивающего объема, что обусловлено увеличением скоростей молекул в паре и целым рядом технических причин. Следствием делокализации пара является возрастание многократного рассеяния электронов и роли других эффектов, которые в настоящее время невозможно точно учесть при расшифровке электронограмм, т. е. увеличивается теоретическая погрешность. Более того, на теоретическую погрешность воздействует ряд других факторов, которые подробно рассмотрены в следующем разделе. По-видимому, возможная точность определения основных межъядерных расстояний в высокотемпературном эксперименте составляет в настоящее время 0,005—0,020 Å.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Maxwell, S. Hendricks, V. Mosley, Phys. Rev., 52, 968, 1937.
2. L. Maxwell, V. Mosley, Phys. Rev., 55, 238, 1939.
3. А. В. Фрост, П. А. Акишин, Л. В. Гурвич, Г. А. Курчи, А. А. Константинов, Вестн. Моск. ун-та, 12, 85, 1953.
4. П. А. Акишин, М. И. Виноградов, К. Д. Данилов, Н. П. Левкин, Е. Н. Мартинсон, Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Приборы и техника эксперимента, № 2, 70, 1958.
5. P. A. Akishin, VI-th Congress of International Union of Crystallography. Rome, Italy, 1963.
6. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, Вестн. Моск. ун-та, № 6, 223, 1958.
7. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Кристаллография, 2, 475, 1957.
8. P. A. Akishin, L. V. Vilkov, E. Z. Zasorin, N. G. Rambidi, V. P. Spiridonov, J. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B—II, 48, 1962.
9. O. Bastiansen, E. Lund, Ann. Rev. Phys. Chem., 10, 34, 1959.
10. П. А. Акишин, В. А. Наумов, Ж. структ. химии, 2, 3, 1961.
11. S. Bauer, T. Ino, R. Porter, J. Chem. Phys., 33, 685, 1960.
12. Л. Брюер, А. Сирси, Успехи химии, 29, 966, 1958.
13. S. Bauer, K. Kimura, Internat. Conference on Magnetism and Crystallogr., Kyoto, Japan, 1961.
14. A. Reitan, Acta chem. scand., 12, 785, 1958.
15. L. Bartell, J. Chem. Phys., 23, 1219, 1955.
16. K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 748, 1959.
17. Y. Morino, J. Nakamura, P. Moore, J. Chem. Phys., 36, 1050, 1962.

18. C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, **29**, 864, 1958.
 19. Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Oka, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1108, 1962.
 20. P. Debye, *Phys. Z.*, **40**, 66, 404, 1939.
 21. C. Finbak, *Avhandl. Norske Vid. Akad. Oslo, Mat-Naturv. Kl.*, **13**, 1937.
 22. В. П. Спиридонов, Н. Г. Рамбиди, Н. В. Алексеев, *Ж. структ. химии*, **4**, 779, 1963.
 23. J. Bartell, L. Brockway, R. Schwendeman, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1854, 1955.
 24. H. Viervoll, O. Ogrim, *Acta crystallogr.*, **2**, 277, 1949.
 25. Б. К. Вайнштейн, Дж. Айберс, *Кристаллография*, **3**, 416, 1958.
 26. Дж. Айберс, Б. К. Вайнштейн, *Кристаллография*, **4**, 641, 1959.
 27. H. Hanson, F. Herman, J. Lea, S. Skillman, VI-th Congress of International Union of Crystallography. Rome, Italy, 1963.
 28. Н. Мотт, Г. Месся, *Теория атомных столкновений*. ИЛ, М., 1951.
 29. Н. Г. Рамбиди, В. П. Спиридонов, Н. В. Алексеев, *Ж. структ. химии*, **3**, 347, 1962.
 30. J. Hastings, S. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 13, 1950.
 31. R. Harvey, F. Keidel, S. Bauer, *J. Appl. Phys.*, **21**, 860, 1950.
 32. I. Karle, J. Karle, *J. Chem. Phys.*, **18**, 963, 1950.
 33. I. Karle, J. Karle, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1052, 1949.
 34. J. Karle, I. Karle, *J. Chem. Phys.*, **18**, 957, 1950.
 35. П. А. Акишин, Н. Г. Рамбиди, Е. З. Засорин, *Кристаллография*, **4**, 186, 1959.
 36. Н. Г. Рамбиди, Б. М. Щедрин, *Ж. структ. химии* (в печати).
 37. J. Waser, V. Schomaker, *Revs. Mod. Phys.*, **25**, 671, 1953.
 38. Л. Брокуей, *Успехи физ. наук*, **17**, 175, 280, 1937.
 39. O. Bastiansen, L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1311, 1957.
 40. R. Bonham, L. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **31**, 702, 1959.
 41. K. Hedberg, M. Iwasaki, F. Fritsch, VI-th Congress of International Union of Crystallography. Rome, Italy, 1963.
 42. Л. В. Вилков, *Ж. структ. химии* (в печати).
 43. Y. Morino, E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **28**, 185, 1958.
 44. Y. Morino, Y. Nakamura, T. Iijima, *J. Chem. Phys.*, **32**, 643, 1960.
 45. Н. Г. Рамбиди, Б. М. Щедрин, *Ж. структ. химии* (в печати).
 46. Б. М. Щедрин, Н. Г. Рамбиди, *Ж. структ. химии* (в печати).
 47. D. Cruickshank, H. Viervoll, *Acta chem. scand.*, **3**, 560, 1949.
 48. Н. Г. Рамбиди, П. А. Акишин, *Ж. структ. химии*, **2**, 251, 1961.
 49. L. Bartell, K. Kuchitsu, R. de Neui, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1254, 1960.
 50. Y. Morino, K. Kuchitsu, Y. Murata, VI-th Congress of International Union of Crystallography. Rome, Italy, 1963.
-