

Súčtová metóda na korekciu súradníc atómov pri štruktúrnej analýze za použitia diferencných syntéz

S. ĎUROVIČ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Opisuje sa metóda, podľa ktorej možno vykonať korekciu súradníc atómov v konečných štádiách štruktúrnej analýzy jednoduchým postupným pripočítavaním D -funkcií k funkcii elektrónovej hustoty.

Na spresňovanie kryštálových štruktúr sa dnes v prevažnej väčšine kryštalografických laboratórií, ktoré majú možnosť používať počítaacie automaty o dostatočne veľkej kapacite pamäti a dostatočnej rýchlosti, používa metóda najmenších štvorcov, ktorá spresňuje nielen súradnice, ale aj koeficienty teplotných faktorov jednotlivých atómov.

Treba si však uvedomiť, že predčasné použitie tejto metódy môže viesť k falošným výsledkom, a to predovšetkým vtedy, keď nie všetky detaily štruktúry sú správne určené. Metóda najmenších štvorcov síce aj vtedy vedie k minimu funkcie $\Phi = \sum_{hkl} \omega_{hkl} (|F_o| - |F_c|)^2$, avšak toto minimum môže byť lokálne a nemusí zodpovedať správne modelu štruktúry. Preto sa dnes metóda najmenších štvorcov často kombinuje s diferencnými syntézami, ktoré veľmi dobre umožňujú nájsť systematické chyby pri interpretácii funkcií elektrónovej hustoty a tým vytvárajú priaznivé podmienky pre použitie metódy najmenších štvorcov.

Metóda najmenších štvorcov však kladie vysoké požiadavky na kapacitu pamäti i na rýchlosť počítaacích strojov, a to obzvlášť vtedy, ak chceme vystihnúť aj anizotropiu teplotných kmitov jednotlivých atómov. Preto pri spresňovaní štruktúr sme často nútení používať diferencné syntézy, ktoré sú najmä v dvojrozmerných prípadoch menej náročné na počítaací stroj, dajú sa realizovať pomocou programov pre Fourierove syntézy a dávajú stále možnosť vidieť zmeny, ktoré sa v modeli štruktúry odohrávajú. Okrem toho sa dokázalo [1], že obidve metódy sú v podstate rovnocenné.

Pre korekciu súradníc pomocou diferencných syntéz odvodil A. D. Booth [2] vzorec

$$\Delta r_j = - \frac{\left(\frac{\partial D}{\partial r} \right)_j}{\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} \right)_j} \quad (1)$$

Odvedenie tohto výrazu vychádza z rozvoja prvej derivácie D -funkcie do Taylorovho radu pri zanedbaní členov vyšších poriadkov. Ďalšie podrobnosti

spolu s odkazmi na literatúru možno súborne nájsť v práci [3]. Praktické použitie je však komplikované tým, že treba stanoviť derivácie obidvoch funkcií v pozíciách atómov, čo je dosť nepohodlné, pretože vyžaduje aproximáciu okolia maxima elektrónovej hustoty Gaussovou funkciou

$$\varrho = \varrho_0 \exp\{-pr^2\} \quad (2)$$

s nevyhnutnosťou určenia koeficienta p .

Ukážeme, že túto procedúru možno obísť v prípade, ak znamienka, resp. fázy štruktúrnych faktorov sú správne určené a ak pôjde iba o vylúčenie chýb vyvolaných ohraňením Fourierovho radu (ukazuje sa však, že tento predpoklad nemusí byť vždy splnený a že metóda vedie k cieľu aj v prípade nepresného stanovenia znamienok, resp. fáz malého počtu štruktúrnych faktorov s nízkou absolútnou hodnotou).

Princíp metódy

Vydeme z Reijenevej práce [4], ktorá sa zaoberá možnosťou vylúčenia vplyvu ohraňenia Fourierovho radu dopočítaním ďalších koeficientov radu, ktorých hodnota ešte nie je zanedbateľná, teda vytvorením súčtu

$$\varrho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_q F_0 \exp\{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\} + \frac{1}{V} \sum_{Q-q} F_c \exp\{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\}. \quad (3)$$

V konečných etapách štruktúrnej analýzy je takýto postup oprávnený, keďže sústavy koeficientov F_0 a F_c sú už k sebe dosť blízke. Vzťah (3) možno upraviť takto:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_q (F_0 - F_c) \exp\{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\} + \frac{1}{V} \sum_q F_c \exp\{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\}. \quad (4)$$

Prvý člen na pravej strane je však známa D -funkcia, zatiaľ čo druhý člen je prakticky kompletný rad s koeficientami F_c . L. L. Reijen [4] a po ňom R. Hosemann a S. N. Bagchi [5], ako aj ďalší autori použili tento vzťah na presný výpočet elektrónovej hustoty v smeroch chemických väzieb, pričom, pravda, nepočítali druhý člen ako Fourierov rad, ale aproximovali ho pomocou Gaussovej funkcie v okolí stredov atómov. S ohľadom na cieľ nášho výkladu môžeme však dať rovnici (4) iný význam:

Majme Fourierov rad s koeficientami F_0 ohraňený v malej oblasti q recipročného priestoru. Maximá tohto radu budú v dôsledku jeho ohraňenia posunuté z polôh $\mathbf{r}_{0,1}$, $\mathbf{r}_{0,2}$ do iných polôh $\mathbf{r}_{c,1}$, $\mathbf{r}_{c,2}$. Stanovme teraz tieto polohy a vypočítajme pomocou nich sústavu koeficientov F_c , avšak pre takú veľkú oblasť Q recipročného priestoru, že zanedbanie zvyšku členov už nemá vplyv na polohu maxim. Potom je zrejmé, že rad

$$\frac{1}{V} \sum_q F_c \exp\{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\} \quad (5)$$

má maximá presne v koncových bodoch vektorov $\mathbf{r}_{c,1}$, $\mathbf{r}_{c,2}$ teda tam, kde ich má rad

$$\frac{1}{V} \sum_q F_o \exp\{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\}, \quad (6)$$

takže v rovnici (4) môžeme druhý člen v prvom priblížení nahradiť obyčajným F_o -radom a dostávame:

$$\varrho(\mathbf{r}) \doteq \varrho'(\mathbf{r}) = D(\mathbf{r}) + \varrho_o(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Je teda funkcia $\varrho'(\mathbf{r})$, získaná ako jednoduchý súčet F_o -radu a D -radu v okolí maxim (a s ohľadom na ich polohu), prvým priblížením funkcie $\varrho(\mathbf{r})$. Opakovaním tohto postupu, t. j. postupným pripočítavaním D -funkcií ku pôvodnej F_o -funkcii dospejeme k požadovanému spresneniu súradníc všetkých atómov. Metóda sa dá použiť aj v prípade projekcií, samozrejme za predpokladu dostatočného rozlíšenia maxim elektrónovej hustoty.

Praktické použitie metódy je veľmi jednoduché. Z poslednej mapy funkcie elektrónovej hustoty odčítame polohy maxim (napríklad pomocou známej Boothovej metódy [6]) a na základe týchto vypočítame štruktúrne faktory. Pri výpočte D -funkcie treba dať pozor iba na to, aby bola na rovnakej stupnici ako funkcia elektrónovej hustoty. V okolí maxim potom sčítame hodnoty oboch funkcií a v získanej mape znovu stanovíme polohy maxim. Takto postupujeme dovtedy, kým nevymiznú gradienty D -funkcie v pozíciách atómov.

Príklady použitia metódy

Ako prvý príklad uvidíme jednorozmerný kosínový rad, ktorého koeficienty sa zvolili tak, aby mal maximum v bode $x = 0,200$. Rad mal 8 harmonických a v dôsledku ohraničenia bolo maximum posunuté do bodu $x = 0,197$. Postup spresňovania práve opísanou súčtovou metódou a jeho porovnanie pomocou vzorca (1) ukazuje tab. 1.

Vidíme teda, že obidva postupy vedú k cieľu rovnako rýchlo, avšak je zrejmé, že súčtová metóda je pohodlnejšia.

Tabuľka 1

$x_0 = 0,197$	$R = 0,077$
súčtová metóda	Boothov vzorec (1)
$x_1 = 0,201$	$x_1 = 0,199$
$x_2 = 0,200_2$	$x_2 = 0,199_7$

Z praktickej štruktúrnej analýzy uvedieme sled R -faktorov pri spresňovaní kryštálovej štruktúry mullitu [7]. Z počiatočnej hodnoty $R_0 = 0,28$ sa tento faktor menil cez 0,22, 0,153, 0,144, 0,117, 0,107 ku konečnej hodnote 0,095.

Podobne pri spresňovaní štruktúry bizmutínu [8] sa získali hodnoty $R = 0,189$, 0,157, 0,110, 0,085 a napokon 0,083.

МЕТОД СУММИРОВАНИЯ ДЛЯ КОРРЕКЦИИ КООРДИНАТ АТОМОВ ПРИ СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗНОСТНЫХ СИНТЕЗОВ

С. Дюрович

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

В работе доказывается, что для коррекции позиционных параметров в заключительных стадиях структурного анализа не требуется применять формулу Буса, для которой необходимо численное определение соответствующих производных, а достаточно в области максимумов электронной плотности суммировать функцию электронной плотности с D -функцией. Влияние эффекта обрыва ряда Фурье по Рейену можно исключить расчетом последующих коэффициентов ряда (3) и это соотношение потом можно выразить в виде (4), где первый член на правой стороне представляет D -функцию, а второй член является практически полным рядом Фурье, основанным на коэффициентах F_c . Однако такой F_c -ряд имеет максимумы точно в тех местах, которые можно найти из F_0 -ряда. Функция суммирования (7) приближается поэтому с учетом позиционных параметров в области максимумов к требуемой функции электронной плотности и повторение этой операции приводит к уточнению координат атомов.

Метод иллюстрируется на практических примерах.

Preložila T. Dillingerová

SUMMENMETHODE ZUR KORREKTION DER ATOMKООORDINATEN BEI STRUKTURANALYSEN MIT HILFE VON DIFFERENZSYNTHESEN

S. Ďurovič

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Es werden Beweise aufgebracht, daß es zur Korrektion der Positionsparameter in den Endstadien der Strukturanalyse nicht nötig ist die Gleichung von Booth anzuwenden, welche die numerische Auswertung der betreffenden Derivationen erfordert. Es genügt in der Umgebung der Maxima der Elektronendichte die Funktion der Elektronendichte zu der D -Funktion zu addieren. Laut Reijen ist es nämlich möglich den Einfluß des Abbrucheffektes der Fourier-Reihe durch Addition weiterer Koeffizienten der Reihe (3) auszuschliessen. Dieser Zusammenhang kann auf die Form (4) gebracht werden; in dieser stellt das erste Glied der rechten Seite die D -Funktion dar und das zweite — praktisch die vollkommene, auf die F_c Koeffizienten gegründete Fourier-Reihe. Eine solche F_c -Reihe hat ihre Maximalwerte genau in denselben Lagen, wie die ursprüngliche

F_0 -Reihe. Die Summenfunktion (7) approximiert daher mit Betracht auf die Positionsparameter in der Umgebung der Maxima die geforderte Elektronendichte. Die Wiederholung dieser Operation führt zu genaueren Werten der Atomkoordinaten.

Die Methode wird an praktischen Beispielen erläutert.

Preložil V. Jeseník

LITERATÚRA

1. Lipson H., Cochran W., *The Determination of Crystal Structures*, 300. G. Bell, London 1953.
2. Booth A. D., *Trans. Faraday Soc.* **42**, 444 (1946).
3. *International Tables for X-Ray Structure Analysis*, Vol. II, 328. Kynoch Press, Birmingham 1959.
4. Reijen L. L. van, *Physica* **5**, 461 (1942).
5. Hosemann R., Bagchi S. N., *Nature (London)* **171**, 785 (1953).
6. Booth A. D., *Fourier Technique in Organic Structure Analysis*. University Press, Cambridge 1948.
7. Ďurovič S., *Kristallografija* **7**, 339 (1962).
8. Kupčík V., Súkromné oznámenie.

Do redakcie došlo 17. 3. 1965

Adresa autora:

Inž. Slavomír Ďurovič, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.