

Фурье-преобразование соотношения (2) позволяет получить расчётные ф-лы для вычисления величин  $F_{hkl}$  (в общем случае — комплексных):

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (3)$$

где  $f_j(\sin\theta/\lambda)$  — ат. фактор рассеяния рентг. излучения атомом  $j$ ;  $x_j, y_j, z_j$  — его координаты; суммирование идёт по всем  $N$  атомам элементарной ячейки.

Задача, обратная структурному исследованию, решается следующим образом: если известна атомная модель структуры, то по (3) вычисляются модули и фазы структурных амплитуд и, следовательно, интенсивности дифракц. отражений. Дифракц. эксперимент даёт возможность измерить мн. сотн. не связанных симметрией амплитуд  $|F_{hkl}|$ , каждая из  $k$ -рых определяется по (3) набором координат базисных (независимых по симметрии) атомов структуры. Таких структурных параметров существенно меньше, чем модулей  $|F_{hkl}|$ , следовательно, между последними должны существовать связи. Теория структурного анализа установила связи разного типа: неравенства, линейные неравенства, структурные произведения и детерминанты связи структурных амплитуд.

На основе наиб. эффективных статистич. связей развиты [Дж. Карле (J. Karle) и Х. А. Хауптман (H. A. Hauptman), Нобелевская премия, 1985] т. н. п р я м ы е м е т о д ы определения фаз структурных амплитуд. Если взять тройку больших по модулям структурных амплитуд, индексы  $k$ -рых связаны простыми соотношениями  $h_1 + h_2 + h_3 = 0, k_1 + k_2 + k_3 = 0, l_1 + l_2 + l_3 = 0$ , то наиб. вероятная сумма фаз этих амплитуд будет равна нулю:

$$\varphi_{h_1k_1l_1} + \varphi_{h_2k_2l_2} + \varphi_{h_3k_3l_3} \approx 0.$$

Вероятность выполнения равенства тем выше, чем больше произведение спец. образом нормированных структурных амплитуд, входящих в это соотношение. С ростом числа атомов  $N$  в элементарной ячейке кристалла надёжность соотношения падает. На практике используются существенно более сложные статистич. соотношения и достаточно строгие оценки вероятностей выполнения этих соотношений. Вычисления по этим соотношениям весьма громоздки, алгоритмы сложны и реализуются только на мощных совр. ЭВМ. Прямые методы дают первые приближённые значения фаз и только наиб. сильных по нормированным модулям структурных амплитуд.

Для практики структурных исследований важны процедуры автоматич. уточнения фаз структурных амплитуд. На основе приближённого набора фаз  $\varphi_{hkl}$  сильнейших структурных амплитуд и по соответствующим эксперим. модулям  $|F_{hkl}|$  по (2) вычисляется первое приближённое распределение электронной плотности в кристалле  $\rho(x, y, z)$ . Затем  $\rho(x, y, z)$  модифицируется на основе физ. и кристаллохим. информации о свойствах этого распределения. Напр., во всех точках пространства  $\rho(x, y, z) \geq 0$ ; по модифициров. распределению  $\rho(x, y, z)$  путём обращения Фурье вычисляются уточнённые фазы  $\varphi_{hkl}$  и вместе с эксперим. значениями  $|F_{hkl}|$  используются для построения следующего приближения  $\rho(x, y, z)$  и т. д. После получения достаточно точных значений  $\varphi_{hkl}$  по (2) строится трёхмерное распределение электронной плотности в кристалле. Оно по существу является изображением исследуемой структуры, и вся сложность его получения вызвана отсутствием собирающих линз для рентг. излучения.

Правильность полученной атомной модели проверяют сравнением эксперим.  $|F_{hkl}|_{\text{эксп}}$  и вычисленных  $|F_{hkl}|_{\text{выч}}$  по (3) модулей структурных амплитуд. Количеств. характеристика такого сравнения — фактор расходимости

$$R = \left( \sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{\text{эксп}} - |F_{hkl}|_{\text{выч}} \right| \right) / \sum_{hkl} |F_{hkl}|_{\text{выч}}$$

Этот фактор даёт возможность методом проб и ошибок получить оптм. результаты. Для некристаллич. объектов это практически единств. метод интерпретации дифракц. картины.

Определение фаз структурных амплитуд прямыми методами осложняется при увеличении числа атомов в элементарной ячейке кристалла. Псевдосимметрия и нек-рые др. особенности его строения также ограничивают возможности прямых методов.

Иной подход к определению атомного строения кристаллов по рентг. дифракц. данным был предложен А. Л. Патерсоном (A. L. Patterson). Атомная модель структуры строится на основе анализа ф-ции межатомных векторов  $P(u, v, w)$  (ф-ция Патерсона),  $k$ -рая вычисляется по эксперим. значениям  $|F_{hkl}|^2$ . Смысл этой ф-ции можно пояснить с помощью схемы её геом. построения. Атомную структуру, содержащую в элементарной ячейке  $N$  атомов, помещаем параллельно самой себе так, чтобы первый атом попал в начало координат. Если умножить атомные веса всех атомов структуры на значение атомного веса первого атома, то получим веса первых  $N$  пиков ф-ции межатомных векторов. Это т. н. изображение структуры в первом атоме. Затем в начало координат помещаем таким же образом построенное изображение структуры во втором атоме, затем в третьем и т. д. Проделав эту процедуру со всеми  $N$  атомами структуры, получим  $N^2$  пиков ф-ции Патерсона (рис. 5). Т. к. атомы не являются точками, полученная ф-ция  $P(u, v, w)$  содержит достаточно размытые и перекрывающиеся пики:

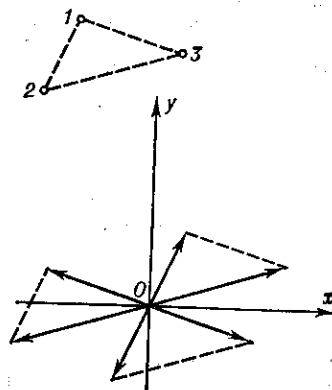


Рис. 5. Схема построения функции межатомных векторов для структуры, состоящей из трёх атомов.

$$P(u, v, w) = V^{-1} \iiint_V \rho(x, y, z) \rho(x-u, y-v, z-w) dv_{xyz} = 2V^{-1} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

$[dv_{xyz}$  — элемент объёма в окрестности точки  $(x, y, z)$ ]. Ф-ция межатомных векторов строится по квадратам модулей эксперим. структурных амплитуд и является свёрткой распределения электронной плотности  $\rho(x, y, z)$  с собой, но после инверсии в начале координат.

Трудности интерпретации  $P(u, v, w)$  связаны с тем, что среди  $N^2$  пиков этой ф-ции необходимо распознать пики одного изображения структуры. Максимумы ф-ции Патерсона существенно перекрываются, что ещё более осложняет её анализ. Наиб. прост для анализа случай, когда исследуемая структура состоит из одного тяжёлого атома и неск. значительно более лёгких атомов. В этом случае изображение структуры в тяжёлом атоме рельефно выступает на фоне остальных пиков  $P(u, v, w)$ . Разработав ряд методов систематич. анализа ф-ции межатомных векторов. Наиб. эффективными из них являются суперпозиц. методы, когда две или более копий  $P(u, v, w)$  в параллельном положении накладываются друг на друга с соответствующими смещениями. При этом закономерно совпадающие на всех копиях