

12

© 1991 г.

РАСПИФРОВКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОГО ФУРЬЕ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РЕНТГЕНОГРАММ

В. А. Гудков

Предлагается метод оптического фурье-преобразования рентгенограмм, позволяющий определить молекулярную структуру вещества. Метод апробирован на примере смектического жидкого кристалла и полимера. Описана экспериментальная техника и дано теоретическое обоснование.

Введение

Наиболее широко используемым методом исследования молекулярной структуры вещества является дифракция рентгеновских лучей при их прохождении через изучаемый материал [1]. Получаемые картины рентгеновской дифракции (рентгенограммы) являются исходным экспериментальным материалом, обработка которого позволяет определить структуру, выявить элементы симметрии и возможные физические свойства материала.

Однозначная расшифровка рентгенограмм серьезно затруднена тем, что в них отсутствует информация о фазах рассеянных рентгеновских волн. Чтобы преодолеть эту трудность, разработано большое количество способов, позволяющих решить фазовую проблему. Однако все они имеют смысл для хорошо упорядоченных структур, дающих большой массив рентгеновских данных, обрабатывая который на электронно-вычислительной машине, можно установить фазы волн из соотношений интенсивностей [2].

Для материалов со слабоупорядоченной молекулярной структурой, таких как жидкие кристаллы, полимеры и т. п., фазовая проблема остается нерешенной. Это обусловлено малым количеством рефлексов на рентгенограммах, не позволяющих из соотношений интенсивностей выявить вероятные фазы. В этом случае остается метод «проб и ошибок», при котором из анализа рентгенограммы постулируется модель структуры. Эта модель проверяется путем расчета возможной для нее картины рентгеновской дифракции и из сравнения с экспериментально полученной рентгенограммой делается вывод об адекватности модели структуры. При необходимости она уточняется, и так далее до приемлемого соответствия.

В этом случае весьма серьезной проблемой является выбор правильной модели структуры, которая в неявном виде содержится в рентгенограмме. Необходимо соответствующим способом извлечь ее.

Настоящая работа посвящена развитию метода оптического фурье-преобразования рентгенограмм для их расшифровки и определения на этой основе адекватной модели структуры.

Теоретическое рассмотрение метода оптического фурье-преобразования рентгенограмм

Распределение структурной амплитуды $F(s)$ в обратном пространстве связано с электронной плотностью $\rho(r)$ операцией фурье-преобразования

$$F(s) = \int \rho(r) \exp(2\pi isr) dr \equiv \mathcal{F}[\rho(r)], \quad (1)$$

$$\rho(r) = \int F(s) \exp(-2\pi isr) ds \equiv \mathcal{F}^{-1}[F(s)], \quad (2)$$

где \mathcal{F} и \mathcal{F}^{-1} — соответственно прямое и обратное фурье-преобразование.

Рентгеновая дифракция дает распределение интенсивностей, которые после учета углового множителя [3] преобразуются к функции $|F(s)|^2$. Обратным фурье-преобразованием функции $|F(s)|^2$ можно получить патерсоновскую функцию $P(r)$ [4]

$$P(r) = \mathcal{F}^{-1}\{|F(s)|^2\} = \int \rho(R) \rho(r + R) dR = \rho(r) * \rho(-r), \quad (3)$$

где символ $*$ обозначает операцию свертки.

Для расшифровки структуры вещества во многих случаях можно использовать двумерную проекцию функции Патерсона. Необходимые для этого дан-

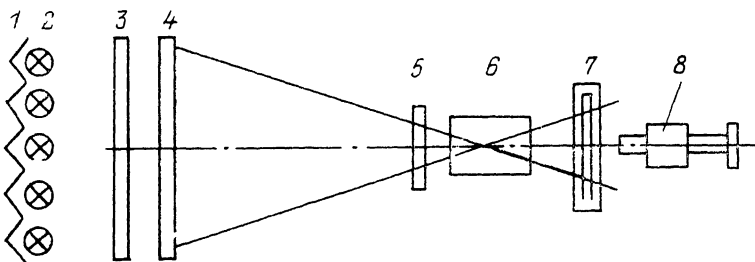


Рис. 1. Принципиальная схема оптической редукционной установки.

ные можно извлечь из одного рентгеновского снимка. Проекцию функции Патерсона $P(xz)$ на плоскость xz можно рассчитать по формуле [4]

$$P(xz) = \int_{-\infty}^{+\infty} |F(XOZ)|^2 \cos[2\pi(xX + zZ)] dXdZ. \quad (4)$$

С другой стороны, известно, что дифракция Фраунгофера физически реализует преобразование Фурье и для centrosymmetricной функции прохождения $I(XZ)$ может быть записана в виде

$$E(xz) = K \iint I(XZ) \cos[2\pi(xX + zZ)/\lambda r_0] dXdZ, \quad (5)$$

где $E(xz)$ — амплитуда дифрагированного света в точке xz плоскости регистрации, удаленной от объекта дифракции на расстоянии r_0 ; $I(XZ)$ — функция прохождения, описывающая прозрачность различных участков объекта дифракции; λ — длина волны света; K — коэффициент пропорциональности.

Из сравнения выражений (4) и (5) можно сделать вывод, что если в качестве функции прохождения дифракционной «маски» будет функция $|F(XOZ)|^2$, то дифракционная картина представит собой оптический аналог функции Патерсона $P(xz)$, которая, как известно, помогает в расшифровке структуры. Таким образом, чтобы синтезировать оптическим методом функцию Патерсона, необходимо рентгенограмму уменьшить в 100—200 раз и на полученном уменьшенном негативном изображении рентгенограммы («маске») осуществить дифракцию Фраунгофера.

Для изготовления дифракционной маски была собрана оптическая редукционная установка, схема которой показана на рис. 1. Источник света 2 с отражающим экраном 1 и рассеивающим стеклом 3 обеспечивает однородное освещение исходного объекта (рентгенограммы), помещенного в держателе образца 4. Свет от рентгенограммы фильтруется с помощью оптического фильтра 5,

после чего объектив *б* строит изображение рентгенограммы на фотопластинке *7* в уменьшенном виде. Микроскоп *8* служит для контроля качества изображения и для его настройки. К качеству изготовления маски предъявляются высокие требования. Чтобы удовлетворить им, необходимо использовать высококачественные рентгенограммы с хорошей контрастностью.

Для осуществления оптического синтеза функции Патерсона изготовленную маску рентгенограммы помещают в плоскопараллельный пучок гелий-неонового лазера. Наблюдаемая на достаточно большом расстоянии от маски дифракционная картина (дифракция Фраунгофера) регистрируется на фото-пленку.

Использование оптической фурье-трансформанты рентгенограммы для структурной расшифровки основано на том ее свойстве, что в ней много раз

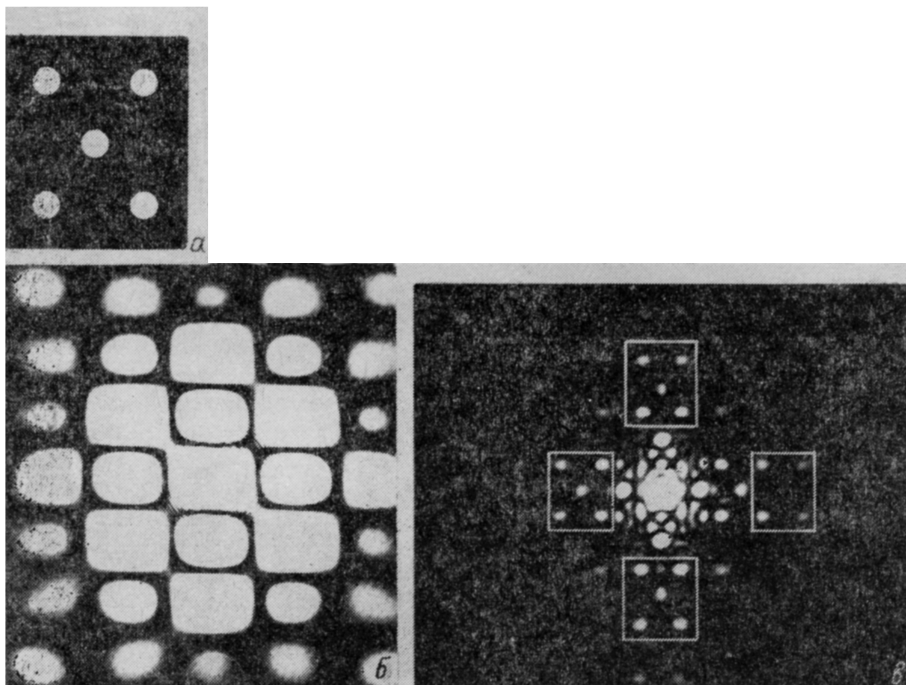


Рис. 2. Оптическое фурье-преобразование.

воспроизводится искомая структура (вернее, ее двумерная проекция) согласно закону, задаваемому центросимметричной ей структурой. Покажем это с помощью простой модели, представленной на рис. 2. Двумерная модель (рис. 2, *a*) была уменьшена в 100 раз, от ее уменьшенного негативного изображения была получена дифракция Фраунгофера (рис. 2, *б*). Допустим, что модель описывается функцией $A(x, y)$, тогда после оптического фурье-преобразования получим

$$|E(X, Y)|^2 = |\mathcal{F}[A(x, y)]|^2. \quad (6)$$

При этом учитывается, что при регистрации дифракционной картины фиксируется интенсивность $|E(X, Y)|^2$, а не амплитуда. Переход от картины (*a*) к ее фурье-образу есть переход из прямого пространства в обратное. Если бы, регистрируя дифракционную картину, мы сохранили информацию о фазах дифрагированных волн, то обратным фурье-преобразованием дифракционной картины с учетом фаз можно было бы вновь восстановить исходную модель. Но поскольку информация о фазах утеряна, то обратным фурье-преобразованием можно получить не саму исходную модель, а только ее самосвертку

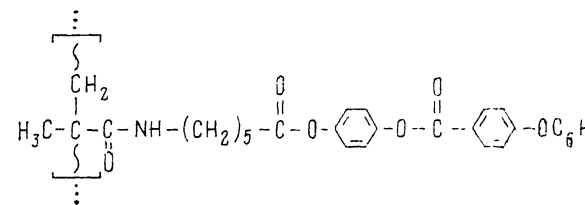
$$\begin{aligned} |E'(x, y)|^2 &= |\mathcal{F}^{-1}[|E(X, Y)|^2]|^2 = |\mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}\{A(x, y)\} \mathcal{F}^*\{A(x, y)\}]|^2 = \\ &= |A(x, y) * A(-x, -y)|^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Цепочка равенств (7) описывает обратное фурье-преобразование дифракционной картины, осуществляемое с помощью дифракции Фраунгофера (рис. 2, б, в). Выход исходной модели (а) из ее самосвертки, возведенной в квадрат (рис. 2, в), основан на том общем свойстве свертки, что в ней много раз воспроизводится исходная картина $A(x, y)$ согласно закону, задаваемому центросимметричной ей функцией $A(-x, -y)$. Это и наблюдается на рис. 2, в, на котором исходная модель (а) проявляется много раз (на рисунке она обведена белой линией). Это свойство оптической дифракции (обратимость) имеет место также и в рентгеновской структурной дифракции. Разница только в длинах волн. Рентгеновская волна зондирует структуру вещества, давая его фурье-образ, а расшифровка рентгенограммы в свою очередь осуществляется оптическим лазерным лучом по вышеописанной схеме.

Оптическое фурье-преобразование рентгенограммы само по себе еще не гарантирует определение структуры. Оно только помогает установить основные принципы упаковки молекул, т. е. выбрать пробную модель. На этом структурная расшифровка не заканчивается. Далее структура уточняется и проверяется ее соответствие рентгенограмме.

Применение метода оптического фурье-преобразования рентгенограмм для исследования структуры полимеров

С помощью рассматриваемого метода проведем исследование структуры полимера поли- n - n -гексилосибензоил- n -оксифенил- N -метакрилоил- ϵ -аминокапроата (П-5), имеющего сложную химическую формулу



У полимера П-5 к основной цепи подвешены довольно громоздкие боковые отростки, имеющие склонность к образованию термотропной жидкокристаллической фазы [5].

На рис. 3, а представлена рентгенограмма хорошо ориентированной пленки полимера. Рентгенограмма имеет довольно сложный вид: резкие меридиональные рефлексы соседствуют со слабыми «диффузными» рефлексами вблизи меридиана. На экваторе рентгенограммы наблюдаются «размытые серпы», соответствующие межмолекулярным расстояниям.

Однозначная расшифровка этой рентгенограммы по внешнему виду затруднена, поэтому используем метод ее оптического фурье-обращения. Для этого рентгенограмму уменьшили в 200 раз и осуществили на ней оптическую дифракцию Фраунгофера. Получаемая фурье-трансформанта рентгенограммы представлена на рис. 3, б. Вывод модели структуры из представленного оптического аналога двумерной функции Патерсона (рис. 3, б) основан на том, что в ней находят отражение основные черты структуры исследуемого полимера. Это дает возможность получить предварительную модель структуры.

На представленном рисунке видны боковые группы, упакованные в слои с взаимопроникновением смежных слоев. Область взаимопроникновения составляет $\sim 23 \text{ \AA}$. Из фурье-трансформанты рентгенограммы (б) следует, что структура полимера сильно искажена, боковые группы не имеют строго перпендикулярного расположения к плоскости слоя. Все это дает основание предположить модель структуры данного полимера (рис. 3, в).

На фурье-трансформанте рентгенограммы наблюдается блочный характер расположения максимумов в виде ярких протяженных областей (I—IV). Это говорит о блочной организации в слоевой структуре полимера. На рис. 3, в показана модель структуры, вытекающая из фурье-трансформанты. В основе этой модели лежит предположение, что блочность возникает из-за частичной

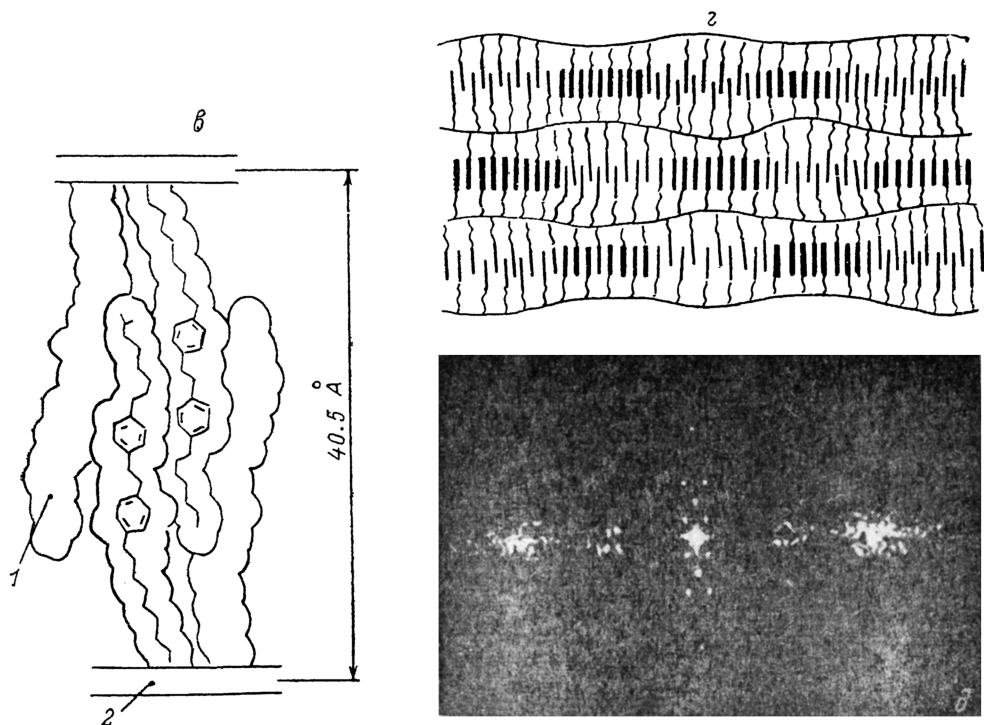
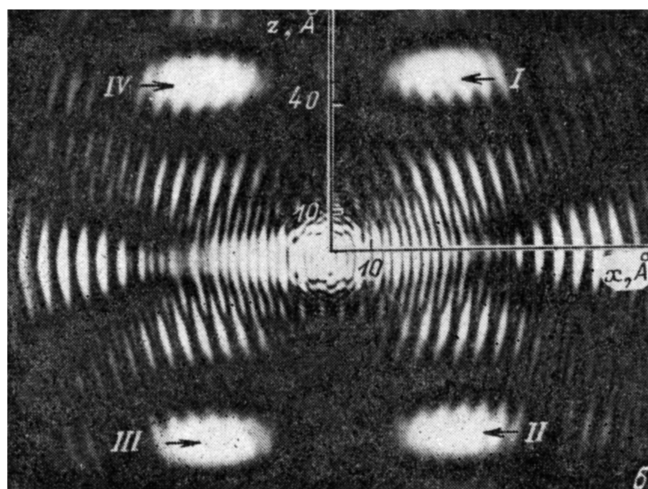
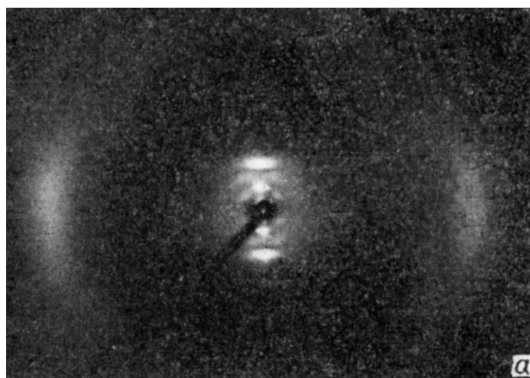


Рис. 3. Расшифровка молекулярной структуры полимера.

a — рентгенограмма, *b* — фурье-трансформанта рентгенограммы, *c* — схема упаковки боковых групп (*1* — боковые группы, *2* — области основных цепей), *z* — обобщенная модель структуры полимера, *d* — оптическая дифракционная картина, соответствующая модели структуры (*c*).

«кристаллизации» боковых мезогенных групп, стремящихся упаковаться в термодинамически устойчивую слоистую структуру. Однако этой кристаллизации препятствуют основные цепи полимерной макромолекулы, поэтому возникает структура, в которой хорошая упаковка боковых групп реализуется локально, в виде ограниченных по размеру блоков, находящихся в окружении более «рыхлых» частей структуры. Возникает своеобразная пространственно модулированная слоистая структура с «шахматным» взаимным расположением блоков.

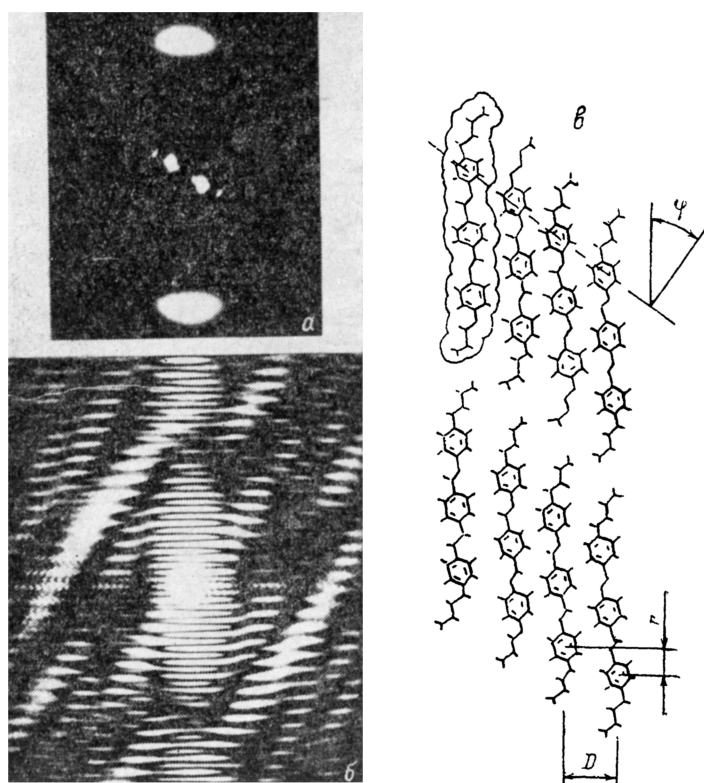


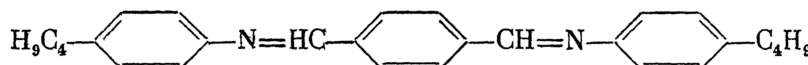
Рис. 4. Расшифровка молекулярной структуры жидкого кристалла.

a — рентгенограмма, *b* — фурье-трансформанта рентгенограммы, *c* — молекулярная структура.

Чтобы проверить адекватность установленной структуры полимера, используем метод оптического моделирования [6], состоящий в том, что двумерную модель структуры уменьшают и на ней осуществляют оптическую дифракцию Фраунгофера. Получаемая дифракционная картина (δ) содержит размытые малоугловые рефлекссы, аналогичные наблюдаемым на рентгенограмме полимера П-5. Это говорит о том, что расшифровка структуры осуществлена правильно.

Фурье-преобразование рентгенограмм жидких кристаллов

Предлагаемая в настоящей работе методика расшифровки рентгенограмм может использоваться для исследования структуры жидких кристаллов. Покажем это на примере химического соединения терефтал-бис-4-н-бутиланилина



На рис. 4, *a* представлена характерная рентгенограмма смектической фазы этого соединения. Малоугловые рефлекссы этой рентгенограммы отклонены от

меридионально направлена и расположена на линии, проходящей под углом к меридиану. Для однозначной расшифровки этой рентгенограммы была осуществлена оптическая дифракция Фраунгофера с ее уменьшенного в 100 раз изображения. Полученная дифракционная картина (рис. 4, б) позволяет выявить основной мотив структуры. Видны четкие слои, расположенные под углом φ к оси z . Молекулы, имеющие геометрическую форму вытянутых стержней, упакованы в слои и расположены под углом φ к плоскости слоя.

Из фурье-трансформанты рентгенограммы следует модель структуры исследуемого жидкого кристалла, показанная на рис. 4, в. Молекулы расположены со сдвигом t относительно друг друга. Этот сдвиг, по-видимому, обусловлен тенденцией молекул к кристаллизации, при которой бензольные кольца соседних молекул стремятся сдвинуться относительно друг друга. В конечном итоге из-за этого сдвига появляется угол наклона молекул к плоскости слоя. Угол φ может быть рассчитан по формуле

$$\varphi = \text{arctg}(t/D), \quad (8)$$

где D — среднее межмолекулярное расстояние в слое.

Правомочность полученной модели структуры жидкого кристалла проверена нами с помощью метода оптического моделирования. Для этого от уменьшенного изображения двумерной модели структуры была получена картина оптической дифракции, которая имеет большое сходство с рентгенограммой. Это говорит о правильности структурной расшифровки.

Рассмотренные выше примеры показывают, что метод оптического фурье-преобразования рентгенограмм может с успехом применяться для расшифровки структуры полимеров и жидких кристаллов.

Следует отметить, что расшифровка двумерной функции Патерсона (в том числе и оптического аналога) трудна прежде всего из-за размытости максимумов и их взаимного наложения при проектировании на плоскость. Для повышения разрешающей способности полезно использовать процедуру обострения ее максимумов [7], которая состоит в таком преобразовании величин $|F(s)|^2$, чтобы рассчитанная на их основе функция $P(xz)$ соответствовала рассеянию на точечных атомах. Для этого при фурье-синтезе необходимо использовать функцию $|F(s)|^2 / \langle f \rangle^2$ вместо $|F(s)|^2$, где

$$\langle f \rangle = \sum_i f_i / \sum_i Z_i. \quad (9)$$

Здесь f_i и Z_i — соответственно атомное рассеяние и общее число электронов i -го атома элементарной ячейки. Суммирование производится по всем атомам ячейки. Поскольку наибольший вклад в рассеяние рентгеновских лучей у рассеиваемых полимеров и жидких кристаллов дают атомы углерода ($Z=12$), то экваториальные рефлексы следует дополнительно усилить на 15–20%. Таким образом, для повышения разрешающей способности оптической фурье-трансформанты рентгенограммы необходимо усиливать интенсивности рефлексов по мере их удаления от центра рентгенограммы. Во многих случаях такая процедура необходима.

В тех случаях, когда при уменьшении рентгенограммы не удается в полной мере сохранить распределение интенсивностей, задача сводится к решению вопроса, какой тип структуры (какой мотив упаковки молекул) приводит к рентгенограмме данного вида. И в этом случае задача представляет большой физический смысл, являясь разновидностью метода оптического моделирования.

Список литературы

- [1] Липсон Г., Кокрен В. Определение структуры кристаллов. М.: ИЛ, 1956. 415 с.
- [2] Вайнштейн Б. К. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979. С. 315–319.
- [3] Скрывешский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 380 с.

- [4] *Бюргер М.* Структура кристаллов и векторное пространство. М.: ИЛ, 1961. 384 с.
- [5] *Платэ Н. А., Шибиев В. П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 303 с.
- [6] *Чистяков И. Г., Раджабова З. В.* Физические методы исследования твердого тела. Свердловск, 1979. С. 68—90.
- [7] *Вайнштейн Б. К.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 372 с.

Поступило в Редакцию
24 сентября 1990 г.
