

УДК 539.27

**ПОСТОРОННЕЕ РАССЕЯНИЕ И ЕГО ВЫДЕЛЕНИЕ В МЕТОДЕ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ**© 2008 Ю.И. Тарасов<sup>1\*</sup>, И.В. Кочиков<sup>2</sup>, А.А. Иванов<sup>1</sup>, Д.М. Ковтун<sup>1</sup>, А.Н. Рыков<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИВЦ

Статья поступила 7 июня 2007 г.

С доработки — 4 октября 2007 г.

В работе предложены алгоритмы разделения аддитивной и мультипликативной фоновых составляющих интенсивности рассеяния электронов. Предложенная методика позволяет добиться существенного повышения качества обработки экспериментальных данных по сравнению с традиционной, применяемой в российских исследовательских группах. Сравнение аддитивного фона с моделированным рассеянием на столбе остаточного газа показывает, что именно этот вид рассеяния может составлять основную часть постороннего вклада в зарегистрированную дифракционную картину.

**Ключевые слова:** газовая электронография, аддитивный и мультипликативный фон, постороннее рассеяние, секторная функция.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы объектами структурного анализа становятся все более сложные соединения. Это, в свою очередь, ведет к необходимости применения молекулярных моделей, более сложных, нежели в традиционной электронографии "жестких" молекул. Возможности построения и практического применения таких моделей существенно расширились благодаря успехам квантовой химии: в частности, без построения кривых или поверхностей потенциальной энергии вряд ли было бы возможно успешное определение структуры нежестких молекул (складчатость, заторможенное внутреннее вращение, изгиб линейных участков цепи и т.п.).

В то же время экспериментальная основа структурного анализа претерпела существенно меньшие изменения. Хотя в ряде случаев (особенно для простых молекул) удается с успехом применить совместный анализ различных экспериментальных данных, в подавляющем большинстве ситуаций исследователи вынуждены ограничиться обработкой лишь дифракционных картин газовой электронографии и, в лучшем случае, могут дополнительно рассчитывать на данные колебательной спектроскопии. Так что задача повышения уровня экспериментальных исследований методом газовой электронографии является особенно актуальной.

Поскольку отработанная десятилетиями техника традиционного электронографического эксперимента в последние годы не претерпевала существенного изменения, особое внимание привлекает процедура первичной обработки данных, улучшение которой способно заметно повысить надежность обрабатываемого экспериментального материала.

**ДЕФЕКТЫ ДИФРАКТОГРАММ**

На дифракционных картинах, из которых извлекаются угловые (азимутальные) распределения интенсивности рассеянных электронов, всегда присутствует некоторая посторонняя засветка, не связанная непосредственно с "полезным" рассеянием электронов на струе пара ис-

---

\* E-mail: tarasov@phys.chem.msu.ru

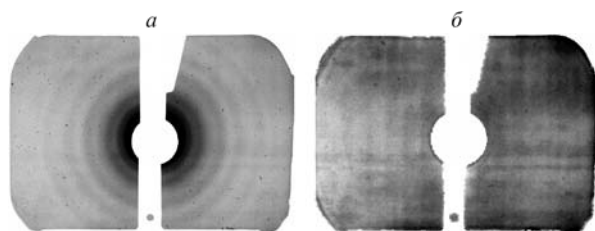


Рис. 1. Дефекты дифрактограммы, не имеющие радиально-симметричного характера: *a* — исходное изображение, *б* — обработанное контрастированное

следуемого соединения. Часть этой засветки не имеет радиально-симметричного характера и проявляется в виде пятен и полос. К этому же типу засветки можно отнести артефакты, появляющиеся из-за дефектов фотоэмульсии. Особый тип асимметричного искажения дифракционной картины представляет частичное затенение области рассеяния элементами конструкции электронографа.

На рис. 1 представлена исходная дифрактограмма (*a*) и ее обработанное для иллюстративной цели изображение (*б*). Обработка заключалась в вычитании радиально-симметричной составляющей сигнала и последующем контрастировании изображения. В результате становятся очевидными дефекты дифрактограммы, не имеющие радиально-симметричного характера.

Относительный вклад "несимметричной" засветки может быть понижен за счет усреднения зарегистрированного сигнала по полярному углу, или, что то же самое, по окружностям на фотопленке, соответствующим одинаковым азимутальным углам рассеяния. Если при этом дефектные области не исключать (а их аккуратное исключение не всегда возможно), такая несимметричная засветка войдет в результирующие кривые интенсивности отчасти аддитивно, а отчасти — мультипликативно (например, проявления неоднородности эмульсии и частичного затенения области рассеяния).

Радиально-симметричная часть посторонней засветки не может быть исключена на основе простого анализа дифрактограммы. Эта засветка происходит главным образом от рассеяния на столбе остаточного газа (мы здесь считаем исследуемое вещество достаточно чистым). К ней могут добавиться и другие виды засветки: например, однородное освещение, очевидно, также приводит к радиально-симметричному изображению. Наконец, дополнительный вклад может происходить от усреднения крупномасштабных дефектов на фотопленке.

#### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью настоящей работы является выделение посторонней засветки из экспериментально измеренной и усредненной по полярному углу интенсивности рассеяния. Такое выделение становится возможным, если структура исследуемого вещества хорошо известна. В данной работе будет предпринята попытка определения вида и величины постороннего рассеяния на основе реальных экспериментальных данных, полученных в лаборатории газовой электронографии химического факультета МГУ.

При обычной процедуре обработки электронографических изображений мы получаем набор измерений оптических плотностей, например, в виде функции  $D(s)$ , где параметр рассеяния

$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  ( $\lambda$  — длина волны электронов,  $\theta$  — угол рассеяния) характеризует удаление рас-

сматриваемой точки от центра дифракционной картины. Будем считать, что центр дифракционной картины уже определен и выполнена калибровка микроденситометра или сканера. Вопросы преобразования оптической плотности почернения к интенсивности дифракции были рассмотрены в одной из наших предыдущих работ [ 1 ]. Здесь мы будем считать, что интенсивность рассеяния уже известна (например, если получена надежная характеристическая кривая используемой фотоэмульсии  $D(I)$  либо оптическая плотность настолько мала, что преобразование к интенсивности можно считать линейным). В этом случае можно перейти от оптической плотности  $D(s)$  к интенсивности рассеяния электронов  $I(s)$ . Экспериментальный аналог теоретической приведенной молекулярной интенсивности рассеяния  $M_{\text{теор}}(s) = \frac{I_m(s)}{I_a(s)}$  ( $I_a(s)$  и  $I_m(s)$  —

так называемые атомная и молекулярная составляющие интенсивности рассеяния) обычно получают как

$$M_{\text{экс}}(s) = \frac{I(s) - I_f(s)}{I_f(s)}, \quad (1)$$

где  $I_f(s)$  — гладкий фон, проведенный одним из известных способов (см., например, [2—5]).

При таком подходе, однако, не удастся достичь точного соответствия между экспериментальной и теоретической функциями  $M(s)$ . Практически всегда необходимо введение отличного от единицы масштабирующего фактора. Строго говоря, этот фактор должен быть плавной функцией от параметра  $s$ . На практике эту неизвестную функцию заменяют константой, значение которой является дополнительным подгоночным параметром при обработке экспериментальных данных. Подобный подход неизбежно приводит к ошибкам в амплитудах колебаний пар атомов и видимому систематическому несоответствию теории и эксперимента. Физические причины этого хорошо известны — главным образом, это посторонняя засветка и нелинейная зависимость оптических плотностей почернения от дозы зарегистрированного излучения.

Полная зарегистрированная интенсивность рассеяния  $I(s)$  может быть представлена в виде композиции отдельных вкладов:

$$I(s) = f(s)I_a(s)(1 + M(s)) + I_{\text{ext}}(s) = I_b(s)(1 + M(s)) + I_{\text{ext}}(s), \quad (2)$$

где  $f(s)$  — функция угла раскрытия секторного устройства;  $I_{\text{ext}}(s)$  — все прочее рассеяние, которое мы считаем посторонним. Как видно из (2), величина  $I_b(s)$ , называемая мультипликативным фоном, могла бы быть вычислена на основе  $I_a(s)$  и измерений секторной функции (если пренебречь неоднородностью полива фотоэмульсии, что учесть в общем виде невозможно в принципе), но пока мы будем считать ее неизвестной.

Соотношение (2) в общем случае включает три неизвестные функции, которые следует определить. Мы воспользуемся тем обстоятельством, что в серии экспериментов для калибровки длины волны излучения часто пользуются газовым стандартом, и, соответственно, регистрируют дифрактограммы хорошо изученного соединения, для которого вычисление  $M(s)$  не представляет затруднений, и поставим задачу одновременного определения двух оставшихся функций —  $I_b(s)$  и  $I_{\text{ext}}(s)$ . Эта задача, очевидно, также не может быть решена без наложения каких-либо ограничений на искомые функции.

Таковыми ограничениями могут служить критерии гладкости. Как правило, мы ожидаем, что мультипликативный фон  $I_b(s)$  и постороннее рассеяние  $I_{\text{ext}}(s)$  являются медленно меняющимися функциями параметра рассеяния по сравнению с осциллирующей частью  $M(s)$ . В этом случае можно пытаться определить их из минимизации функционала невязки

$$\min_{I_b, I_{\text{ext}}} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [I_b(s)(1 + M(s)) + I_{\text{ext}}(s) - I(s)]^2 ds, \quad (3)$$

где искомые функции принадлежат заданному классу гладкости. Например, они могут быть заданы в параметрическом виде или принадлежать пространству гладких функций; в последнем случае функционал в (3) должен быть дополнен слагаемыми вида

$$\text{const} \cdot \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \left[ \frac{dI_{\text{ext}}}{ds} \right]^2 w_e(s) ds \quad \text{и} \quad \text{const} \cdot \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \left[ \frac{dI_b}{ds} \right]^2 w_b(s) ds,$$

где  $w_e(s)$ ,  $w_b(s)$  — некоторые весовые функции, а константы и порядок производных определяются исходя из требуемых критериев гладкости.

Наконец, для определения длины волны можно в это же выражение ввести дополнительный коэффициент  $k$ , и его также внести в список определяемых параметров:

$$\min_{k, I_b, I_{\text{ext}}} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [I_b(s)(1 + M(ks)) + I_{\text{ext}}(s) - I(s)]^2 ds.$$

При практическом применении указанного подхода возникают вполне естественные и ожидаемые трудности. Связаны они с тем, что  $I_{\text{ext}}$  и  $I_b$  по отдельности определить весьма трудно

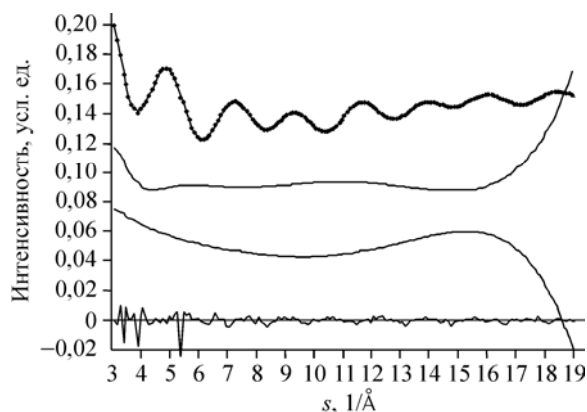


Рис. 2. Попытка выделения аддитивной и мультипликативной составляющих постороннего сигнала. Вверху — экспериментальная (точки) и аппроксимированная (тонкая линия) интенсивности; ниже — функции фона  $I_b(s)$  и постороннего рассеяния  $I_{ext}(s)$ . Внизу — кривая разности между экспериментальной и аппроксимированной интенсивностями с 10-кратным увеличением

(особенно в тех местах, где осцилляции  $M(s)$  слабы). Показанная на рис. 2 картина неплохо аппроксимирует экспериментальную кривую  $CCl_4$ , полученную на электронографе ЭГ-100

химического факультета МГУ с длинного расстояния сопло — пленка (362,25 мм), но параметры обеих определяемых кривых сильно коррелированы, а их вид не вызывает доверия.

Фоновые составляющие, представленные на рис. 2, рассчитаны путем минимизации функционала (2) в предположении, что функции  $I_b(s)$  и  $I_{ext}(s)$  — полиномы достаточно высокой (шестой) степени. Расчеты показывают, что удовлетворительного поведения кривых удается добиться лишь в случае аппроксимации одной из фоновых составляющих константой, что является слишком грубой моделью для поставленной задачи.

Таким образом, необходимо привлечение дополнительной информации об искомым функциях. Из соотношения (2) видно, что такой информацией может служить знание секторной функции электронографа  $f(s)$ ; в этом случае  $I_b(s) = I_a(s)f(s)$ , и определению будет подлежать лишь одна неизвестная функция  $I_{ext}(s)$ . Вопросам, связанным с подбором оптимальной формы при конструировании секторного устройства и последующего нахождения действующих значений секторной функции посвящена наша работа [ 6 ].

Учет вида секторной функции имеет и другие преимущества. Как правило, линия фона проводится на основе критериев гладкости (непараметрические методы, в том числе аппроксимация сглаживающим сплайном) либо представляется в виде параметризованной кривой (обычно в виде полинома не очень высокой степени). Проблема состоит в том, что в профиль зарегистрированных интенсивностей (а значит, и в форму фоновой линии) входит реальная функция угла раскрытия лепестка секторного устройства, которая может и не удовлетворять критериям гладкости, предъявляемым к линиям фона. Если секторная функция известна, то можно было бы "очистить" от нее измеряемые интенсивности рассеяния электронов. Подобная процедура первичной обработки осуществляется, например, в лаборатории электронографии университета г. Осло [ 7, 8 ] и ряде других зарубежных лабораторий.

#### ВЫДЕЛЕНИЕ ПОСТОРОННЕГО РАССЕЯНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗНАЧЕНИЙ СЕКТОРНОЙ ФУНКЦИИ

Итак, применение одних лишь критериев гладкости оказывается недостаточным для одновременного определения функций мультипликативного фона и аддитивного рассеяния. Прямая минимизация функционала (3), при которой функция фона  $I_b(s)$  считается точно известной (и равной  $f(s)I_a(s)$ , где  $I_a(s)$  — функция атомного рассеяния), приводит к устойчивым результатам. Однако получаемое постороннее рассеяние не всегда удовлетворяет критериям гладкости, а при наложении таких критериев не всегда удается хорошо аппроксимировать экспериментальные значения интенсивности.

Причина этого в том, что секторная функция определяется с некоторой погрешностью, которая вносит весьма существенный вклад при малых углах раскрытия сектора — там, где интенсивность рассеяния электронов особенно высока. Кроме того, в  $I_b(s)$  входят дефекты, связанные с неравномерностью полива фотоэмульсии, которые индивидуальны для каждого изображения и не могут быть учтены заранее. В работах [ 7, 9 ] для компенсации указанных неточностей предлагается дополнительно вводить в  $I_b(s)$  переменный множитель, представляющий

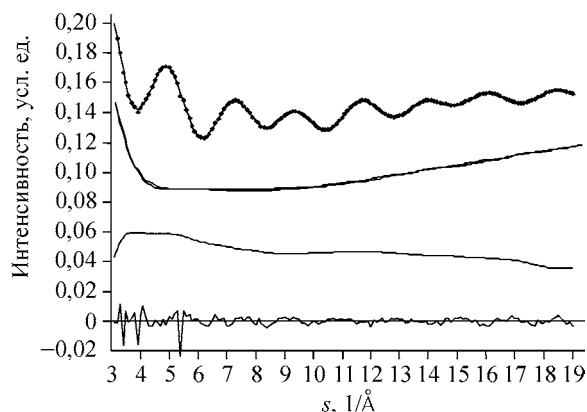


Рис. 3. Выделение аддитивной и мультипликативной составляющих постороннего рассеяния. Вверху — экспериментальная (точки) и аппроксимированная (тонкая линия) интенсивности для  $\text{CCl}_4$ ; ниже — функции фона  $I_b(s)$  и постороннего рассеяния  $I_{\text{ext}}(s)$ ; вместе с  $I_b(s)$  тонкой линией показана предварительно рассчитанная функция  $f(s)I_a(s)$ . Внизу — кривая разности между экспериментальной и аппроксимированной интенсивностями с 10-кратным увеличением

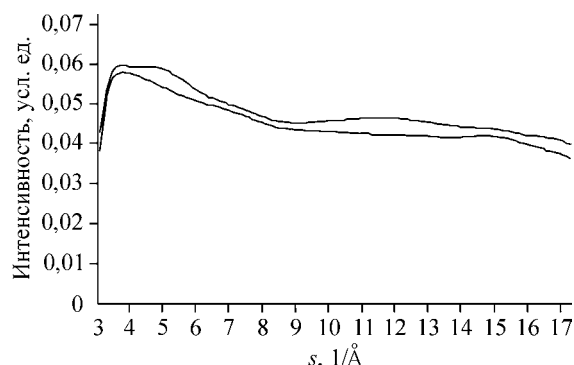


Рис. 4. Аддитивный фон дифрактограмм  $\text{CCl}_4$  (постороннее рассеяние), выделенный из первой и последней фотопленок серии, включающей 5 экспозиций

собой полином невысокой степени. Но этот подход ограничивает возможности компенсации мелкошабных дефектов изображения.

Компромисс может быть найден, если по-прежнему трактовать функцию мультипликативного фона  $I_b(s)$  как подлежащую определению, но потребовать ее близости к  $f(s)I_a(s)$ . Для этого можно решать задачу

$$\min_{I_b, I_{\text{ext}}} \left\{ \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [I_b(s)(1 + M(s)) + I_{\text{ext}}(s) - I(s)]^2 ds + \alpha \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [I_b(s) - f(s)I_a(s)]^2 w(s) ds \right\},$$

где весовая функция  $w(s)$  связана с точностью измерения секторной функции, а параметр  $\alpha$  определяется из условия допустимого отклонения функции мультипликативного фона от рассчитанной. В наших расчетах допустимое отклонение задавали на уровне 1—3 %.

На рис. 3 проиллюстрировано выделение аддитивной и мультипликативной составляющих постороннего рассеяния на той же кривой интенсивности, что и на рис. 2, но уже с использованием описанного выше подхода.

В этом случае уровень постороннего рассеяния оказывается устойчивым по отношению к вариациям допустимого отклонения фона от рассчитанного и критериев гладкости функции постороннего рассеяния.

После устранения постороннего рассеяния по описанной методике кривая интенсивности была подвергнута стандартной обработке. При этом  $R$ -фактор для  $sM(s)$  составил 4,6 %, что приближается к теоретической оценке, полученной из ошибок в кривой интенсивностей, в 2,2 %. При этом кривая не укорачивалась; расчет проводили от  $s = 3$  до 20; амплитуды не варьировали.

Аналогичный эксперимент был проведен и для пленок, проэкспонированных с короткого расстояния сопло — пленка (193,94 мм), и получено хорошее совпадение общей картины обработки с описанными выше результатами для интенсивностей рассеяния, полученных с длинного расстояния сопло — пленка.

Для определения устойчивости выделения постороннего рассеяния была проведена серия расчетов с данными экспериментов, в ходе которых стандарт регистрировали наряду с различными исследуемыми веществами. В качестве иллюстрации приведем данные электронографи-

ческого эксперимента, в ходе которого была проэкспонирована серия из пяти фотопленок: первая и последняя — рассеяние на газовом стандарте ( $\text{CCl}_4$ ), а между ними — три фотопленки с рассеянием на молекулах нитроэтана.

Как видно из рис. 4, постороннее рассеяние в начале и в конце серии качественно совпадает, а количественное повышение уровня аддитивного фона (постороннего рассеяния) в конце серии не превышает 5 % от его величины на всем зарегистрированном диапазоне углов рассеяния, что сравнимо с самой точностью определения постороннего рассеяния. По-видимому, это свидетельствует как о сохраняющемся в процессе эксперимента уровне вакуума в колонне электронографа, так и о поддержании количественного состава молекул остаточного газа.

Таким образом, определенные для стандартов функции постороннего рассеяния могут быть применены и для "очистки" экспериментальных данных, полученных для исследуемого вещества.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В состав постороннего излучения может входить, помимо дифракции на остаточном газе, также и прочая засветка — возможно, вовсе не связанная с электронной дифракцией (например, тормозное рентгеновское излучение), и рассеяние на элементах конструкции. Контрастированные изображения дифрактограмм с выделенной радиально-симметричной составляющей однозначно свидетельствуют о присутствии таких компонентов. Тем не менее, существенную, скорее всего, большую часть засветки в проведенных экспериментах составляет вклад от рассеяния на столбе остаточного газа. Это подтверждается как оценками на основе давлений остаточного газа, так и формой полученных кривых постороннего рассеяния.

Моделированию интенсивности рассеяния электронов на остаточном газе в колонне электронографа посвящена наша статья [10]. Здесь лишь отметим, что достигнуто весьма хорошее качественное совпадение экспериментально выделенного в настоящей работе постороннего рассеяния и рассеяния на остаточном газе, рассчитанного в [10].

Алгоритм выделения интенсивности постороннего рассеяния, предложенный в настоящей работе, нашел свое применение в структурном анализе нежестких молекул, выполняемом на химическом факультете МГУ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 05-03-33034.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочиков И.В., Тарасов Ю.И., Иванов А.А. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 3. — С. 570 — 575.
2. Novikov V.P. // J. Mol. Struct. — 1979. — **55**. — P. 215 — 221.
3. Деянов Р.З., Петров К.П., Угаров В.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1985. — **26**, № 5. — С. 58 — 64.
4. Bartell L.S., Kohl D.A., Carrol B.L., Gavin R.M. // J. Chem. Phys. — 1965. — **42**, N 9. — P. 3079 — 3084.
5. Hedberg L. Determination of molecular structures by analysis of electron-diffraction data. Method for automatic removal of background // 5th Austin Symposium on Gas-Phase Molecular Structure. — Austin, TX, March 1974, N T9.
6. Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Иванов А.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 3. — С. 436 — 442.
7. Gundersen S., Strand T.G. // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — **26**. — P. 638 — 645.
8. Gundersen S., Samdal S., Strand T.G., Volden H.V. // J. Mol. Struct. — 2007. — **832**. — P. 164 — 171.
9. Gundersen S., Strand T.G., Volden H.V. Gas electron diffraction data: a representation of improved resolution in the frequency domain, a background correction for multiplicative and additive errors, and the effect of increased exposure of the photographic plates. — The Norwegian electron diffraction group, Annual report, p. 13 — 18 (1997).
10. Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Ковтун Д.М. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 3. — С. 576 — 580.