

УДК 539.27

**КОНСТРУИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО СЕКТОРНОГО УСТРОЙСТВА  
И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО ПАРАМЕТРОВ 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>, Г.А. Журко<sup>3</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИВЦ<sup>3</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 7 июня 2007 г.

С доработки — 10 декабря 2007 г.

В работе изложен способ выбора оптимальной формы лепестка сектора и описаны алгоритмы практического нахождения секторной функции эксплуатируемого устройства. Знание секторной функции повышает качество процедур проведения линии фона и делает возможным разделение мультипликативной и аддитивной фоновых составляющих, тем самым повышая надежность структурных параметров, определяемых методом газовой электронографии.

**Ключевые слова:** газовая электронография, секторная функция, линия фона.

**ВВЕДЕНИЕ**

Газовая электронография является одним из основных методов исследования структуры свободных молекул [ 1 ]. Повышенные требования к уровню интерпретации структурных данных (исследование все более сложных в структурном отношении молекул с большим числом атомов, а также нежестких или высоковозбужденных) требуют качественной первичной обработки экспериментального материала, в частности, адекватного учета дефектов секторной функции и вклада постороннего рассеяния. Вплоть до настоящего времени эти вопросы не нашли своего окончательного решения. Работы в этом направлении ведутся до сих пор (см., например, совсем недавнюю работу [ 2 ]).

Настоящая работа посвящена способам выбора оптимальной функции раскрытия лепестка сектора, созданию самого сектора, а также алгоритмам определения функции сектора вместе с неизбежными дефектами его ручного изготовления, эксплуатируемого в экспериментальной установке.

Дополнительным результатом знания секторной функции является возможность разделения фона на аддитивную и мультипликативную составляющие. Изложению практической процедуры такого разделения и анализу результатов ее применения посвящена отдельная работа [ 3 ].

**РОЛЬ СЕКТОРНОГО УСТРОЙСТВА В ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

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 рассматриваемой точки от центра дифракционной картины.

Вопросы преобразования оптической плотности почернения к интенсивности дифракции  $I(s)$  были рассмотрены в одной из наших предыдущих работ [ 4 ]. Здесь будем считать, что уже

---

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

выполнена оптическая и геометрическая калибровка микроденситометра или сканера, определен центр дифракционной картины, получена надежная характеристическая кривая используемой фотоэмульсии  $D(I)$  либо что оптические плотности настолько малы, что преобразование к интенсивности можно считать линейным. Таким образом, мы можем считать, что точные значения зарегистрированного сигнала нам уже известны.

Во избежание путаницы введем следующие обозначения для компонентов исходных интенсивностей (их будем обозначать литерой  $I$ ) и для компонентов сигнала зарегистрированного, предварительно модифицированного секторным устройством (их будем обозначать литерой  $J$ ):

$I(s)$  или  $J(s)$  — полная интенсивность рассеяния на исследуемой молекулярной мишени;  $J(s) = f(s) \cdot I(s)$ , где  $f(s)$  — функция угла раскрытия секторного устройства (секторная функция);

$I_a(s)$  или  $J_a(s)$  — интенсивность атомного рассеяния;

$I_m(s)$  или  $J_m(s)$  — молекулярная составляющая интенсивности рассеяния;

$J_{\text{ext}}(s)$  — зарегистрированная интенсивность постороннего сигнала, которая включает рассеяние электронов на остаточном газе в колонне электронографа и элементах его конструкции, рентгеновское излучение вследствие торможения первичного пучка электронов, и прочие составляющие;

$M(s)$  — приведенная молекулярная интенсивность рассеяния,  $M(s) = \frac{I_m(s)}{I_a(s)} = \frac{J_m(s)}{J_a(s)}$ .

Зарегистрированная интенсивность рассеяния электронов  $J(s)$  может быть представлена в виде композиции отдельных вкладов:

$$J(s) = f(s)I_a(s)(1 + M(s)) + J_{\text{ext}}(s). \quad (1)$$

Непосредственное извлечение функции  $M(s)$  из уравнения (1) на данном этапе невозможно, поскольку неизвестны входящие в него функции  $f(s)$  и  $J_{\text{ext}}(s)$ . Традиционно используемая в российской электронографической школе процедура обработки заключается в следующем. По экспериментально зарегистрированным интенсивностям сигнала  $J(s)$  на основе субъективной оценки проводится некоторая гладкая линия, так называемая линия фона  $J_b(s)$ , так, чтобы в нее не вошли осциллирующие компоненты, характерные для молекулярного рассеяния. Если линия фона проведена удачно, то приближенно выполняется соотношение  $J_b(s) \approx f(s)I_a(s) + J_{\text{ext}}(s)$ , откуда

$$M(s) \approx \frac{J(s) - J_b(s)}{J_b(s) - J_{\text{ext}}(s)}. \quad (2)$$

Непосредственное использование формулы (2) ввиду неизвестности постороннего сигнала опять же невозможно, поэтому при традиционном подходе предполагается, что постороннее рассеяние, неизбежно присутствующее в дифракционном эксперименте, повторяет по своему виду регулярную атомную составляющую интенсивности рассеяния электронов  $I_a(s)$ , модифицированную секторной функцией

$$J_{\text{ext}}(s) \sim f(s)I_a(s). \quad (3)$$

В результате вместо (2) имеем

$$M(s) \approx \frac{1}{\kappa} \frac{J(s) - J_b(s)}{J_b(s)},$$

или

$$J(s) = J_b(s)(1 + \kappa M(s)), \quad (4)$$

где  $\kappa$  — константа, характеризующая уровень постороннего сигнала, подлежащая определению при решении обратной задачи наряду с параметрами молекулярной модели [ 1 ].

В выражении (4) линия фона  $J_b(s)$  обычно находится на основе субъективно выбираемых критериев гладкости в виде сплайнов [ 5, 6 ] или полиномов невысокой степени [ 7—9 ], иногда дополняемых процедурой фурье-фильтрации [ 10 ]. Иногда линия фона уточняется непосредственно в процессе структурного анализа путем минимизации функционала [ 7 ]

$$\min_{J_b, M_{\text{теор}}} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [J_b(s)(1 + M_{\text{теор}}(s)) - J(s)]^2 w(s) ds,$$

где искомая функция  $J_b(s)$  выбирается из заданного класса гладкости (например, в параметрическом виде или с ограничением нормы производных, и т.п.), а  $M_{\text{теор}}(s)$  вычисляется на основе набора подгоночных структурных параметров. Подобный алгоритм в течение многих лет применяется в структурных исследованиях и авторами настоящей статьи.

Описанный выше подход страдает очевидными существенными недостатками, среди которых отметим два основных.

1. Постороннее рассеяние в общем случае отнюдь не подчиняется предположению (3), в результате чего величина  $k$  в уравнении (4) оказывается зависящей от параметра рассеяния  $s$ . Более подробное обсуждение моделирования постороннего рассеяния и методика его определения содержатся в наших работах [3, 11].

2. При проведении линии фона единственным требованием является отсутствие у нее заметных осцилляций, которые могли бы коррелировать с молекулярной составляющей интенсивности рассеяния. Функция раскрытия сектора, зачастую изготавливаемого вручную, может содержать негладкие участки. В результате в профиль молекулярной интенсивностей (после учета линии фона) войдут особенности реальной функции угла раскрытия лепестка секторного устройства, не удовлетворяющие принятым критериям гладкости.

При наличии надежно измеренной секторной функции оба отмеченных недостатка можно в значительной степени компенсировать. В самом деле, разделив обе части уравнения (1) на секторную функцию, получим

$$I(s) = I_a(s)(1 + M(s)) + \frac{J_{\text{ext}}(s)}{f(s)}.$$

На практике для выравнивания интенсивностей  $I(s)$  полученный результат умножают на некоторую степенную функцию параметра рассеяния, например,  $s^3$  или  $s^4$ . Проводя затем гладкую линию фона  $I_b(s)$  по этим данным, получим для молекулярной интенсивности  $I_m(s) = I_a(s)M(s)$  выражение

$$I_m(s) = I(s) - I_b(s). \quad (5)$$

Это уравнение, в отличие от (2), не содержит деления на член с неизвестным посторонним рассеянием, что должно приводить к более надежному определению структурных параметров. Кроме того, как указывалось, функция фона  $I_b(s)$  уже свободна от эффектов, связанных с возможной негладкостью функции сектора. В идеальном случае (чистый препарат, полное отсутствие постороннего рассеяния) линия фона определялась бы исключительно свойствами атомного рассеяния исследуемых молекул.

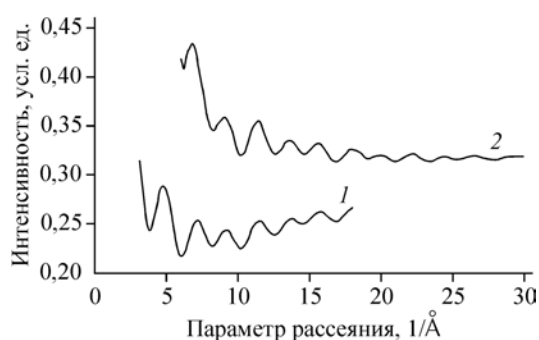
### ИЗМЕРЕНИЕ СЕКТОРНОЙ ФУНКЦИИ

Итак, задача определения точной формы сектора имеет существенное значение при обработке данных газовой электронографии, поскольку от качества функции сектора в большой мере зависит эффективность всех процедур первичной обработки, в частности, обеспечивающих проведение линии фона.

В данной работе предпринята попытка определения секторной функции устройства, реально используемого в электронографе ЭГ-100 лаборатории газовой электронографии химического факультета МГУ.

Для изготовления сектора изначально была принята функция угла раскрытия, обратная атомной составляющей интенсивности рассеяния электронов на молекулах  $C_2Cl_6$  при ускоряющем напряжении 60 кВ. Была написана специальная программа для построения изображения соответствующего лепестка сектора (автор — Г.А. Журко, ИГХТУ), и по распечатанному шаблону было сконструировано секторное устройство. Благодаря удачному выбору секторной функции удалось добиться основной цели, для которой и предназначен сектор, — почти полной компенсации резкого падения интенсивности рассеяния электронов с ростом угла рассеяния

Рис. 1. Экспериментально измеренные значения интенсивности рассеяния для  $\text{CCl}_4$ . Расстояние сопло—пластинка 193,94 (1) и 362,25 мм (2)



и выравнивания регистрируемого на фотопластинке сигнала (рис. 1). Заметим, что выравнивание интенсивности может быть выполнено точно лишь для одного расстояния сопло—пластинка (в данном случае для 193,94 мм). Тем не менее эффект выравнивания наблюдается и для других расстояний (см. кривую 2 на рис. 1).

Именно это секторное устройство применяется во всех экспериментальных исследованиях лаборатории электронографии химического факультета МГУ на протяжении нескольких последних лет. В то же время сама процедура изготовления сектора неизбежно вносит неконтролируемые изменения, и поэтому использование в качестве секторной функции прибора изначально заложенных параметров лепестка сектора нельзя считать надежным. Так, например, измерения, выполненные к.х.н. К.П. Петровым на микроскопе с поворотным столом, выявили микроскопическую зазубрину в центральной области лепестка сектора. Эта зазубрина приводила к скачку интенсивности в начальном диапазоне регистрируемых углов рассеяния. Поскольку при вырезании центральной области лепестка крайне сложно добиться регулярности линии сектора и следования заданному шаблону, там обычно наблюдается значительный перепад зарегистрированного сигнала, и заметить небольшой скачок, вызванный дефектом сектора, было практически невозможно. Обнаруженная зазубрина была устранена, но это внесло дальнейшие отклонения вида секторной функции, заданной изначально шаблоном.

Точное измерение секторной функции связано с существенными трудностями определения углов раскрытия в центральной области лепестка сектора, где они очень малы. В связи с этим мы применяем различные методы измерений, которые в совокупности могут привести к надежному определению искомой функции:

- 1) прямые измерения угла раскрытия сектора на микроскопе с поворотным столом;
- 2) двумерное сканирование лепестка сектора;
- 3) получение электронографических изображений при остановленном секторе (проекция сектора на фотопленку);
- 4) обработка реальных данных для хорошо изученных молекул и сопоставление экспериментальных интенсивностей с их теоретическими аналогами.

Основные измерения были выполнены по электронограммам, полученным с остановленным сектором, т.е. фактически были измерены геометрические параметры проекции сектора. Разумеется, прежде чем производить метрологические измерения, сканер должен быть надлежащим образом прокалиброван. Вопрос калибровки сканеров будет рассмотрен нами в другой работе, здесь же мы упомянем, что для этих целей нами был заказан геометрический шаблон на стеклянной основе, выполненный с помощью электронно-лучевой установки ZBA-21 на физическом факультете МГУ. Точность изготовления шаблона составила 0,1 мкм. Точность позиционирования отсчетов сканера оказалась не хуже 0,1 % по обоим направлениям.

Величины угла раскрытия, полученные из анализа сканированного изображения, были пересчитаны в физические данные сектора с учетом его положения относительно источника излучения и фотопластинки. На рис. 2 приведены результаты этих измерений. Для наглядности представленная на рис. 2 функция умножена на функцию атомного рассеяния для  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , которая и была принята за основу при проектировании сектора. Как видно из рисунка, точность определения секторной функции имеет заметные погрешности в окрестности малых углов раскрытия сектора, что естественно для измерений, выполненных по растровому изображению. Некоторого уточнения формы сектора удастся добиться прямым сканированием лепестка секторного устройства, а также измерениями на микроскопе с поворотным столом, однако и в этом случае проблема неточности при малых углах раскрытия остается не вполне решенной. Доста-

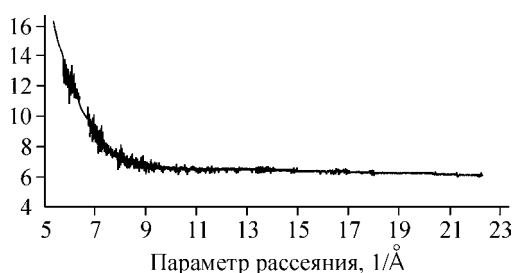


Рис. 2. Секторная функция, измеренная по дифрактограмме с остановленным сектором. Физические координаты пересчитаны в параметр рассеяния для расстояния сопло—пластинка 193,94 мм, расстояния сектор—пластинка 3,42 мм, длина волны 0,04985 Å



Рис. 3. Определенные в работе секторные функции. Кривая (1) в диапазоне 3—17 Å<sup>-1</sup> соответствует длинному расстоянию сопло—пластинка (362,25 мм), кривая (2) 7—25 Å<sup>-1</sup> — короткому (193,94 мм). Кривые умножены на атомную функцию рассеяния C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>

точных для практической работы результатов удастся добиться с помощью привлечения экспериментальных данных по рассеянию электронов на хорошо изученных молекулах. Для дальнейшей корректировки измеренных значений секторной функции была использована процедура разделения аддитивной и мультипликативной составляющих фона, аналогичная описанной в [ 3 ].

В результате совместного анализа дифрактограмм CCl<sub>4</sub> и описанных выше прямых измерений были получены профили секторной функции, показанные на рис. 3. Для наглядности обе кривые умножены на атомную функцию рассеяния C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Нормировка кривых произвольная. Эти секторные функции использованы для анализа данных в следующем разделе.

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Приведем пример обработки данных об интенсивности, полученных с одной и той же дифрактограммы для хорошо известного вещества CCl<sub>4</sub>, выполненной с использованием сведений о форме секторной функции (соответствует уравнению (5)) и по обычной методике (уравнение (4)).

В таблице приведены результаты обработки экспериментальной кривой для обоих подходов, причем линию фона выбирали в виде полинома. Его степень обозначена через *N*. При более высоких степенях полинома (10 и более) линия фона становится заметно волнистой. Значения, приведенные в таблице обычным шрифтом, соответствуют традиционной процедуре обработки, жирным шрифтом — получены с учетом знания секторной функции. Экспериментальные данные получены на интервале  $s = 3 - 15 \text{ \AA}^{-1}$ . В скобках указано стандартное отклонение.

Как видно, при равных степенях полинома аппроксимации фона *R*-фактор во втором случае всегда оказывается заметно ниже, что свидетельствует о наличии меньших систематических ошибок в полных значениях интенсивности рассеяния.

Помимо численных значений, представляет интерес характер разностных кривых. На рис. 4, 5 приведены разностные кривые для традиционного подхода и полученные с учетом знания секторной функции.

Влияние степени аппроксимирующего полинома линии фона на значения *R*-фактора и структурных параметров

Степень полинома	9	8	7	6
<i>R</i> -фактор, %	5,49	5,50	10,28	15,78
	<b>4,84</b>	<b>4,87</b>	<b>4,95</b>	<b>7,02</b>
<i>r</i> <sub>d</sub> (C—Cl), Å	1,7670(15)	1,7670(15)	1,7660(15)	1,7665(15)
	<b>1,7669(13)</b>	<b>1,7670(13)</b>	<b>1,7669(13)</b>	<b>1,7665(13)</b>

Примечание. Жирным шрифтом выделены результаты, полученные с использованием измеренных значений секторной функции. Величины в скобках соответствуют стандартному отклонению.

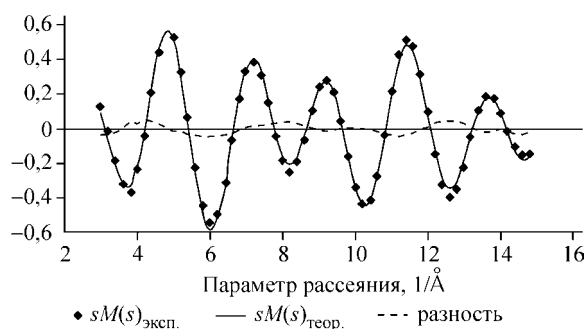


Рис. 4. Результаты обработки электронограммы традиционным методом, без учета сведений о функции сектора. Степень полинома для линии фона — 7. R-фактор 10,3 %

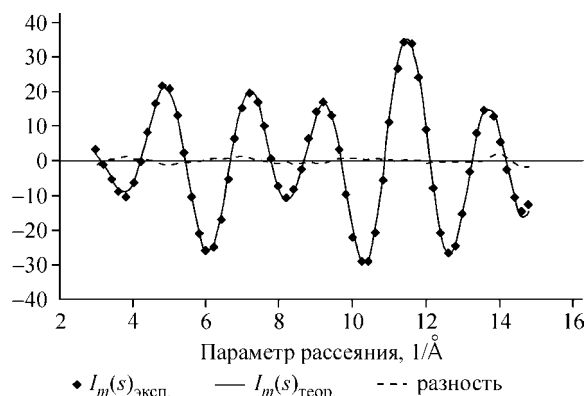


Рис. 5. Результаты обработки электронограммы с учетом измеренных значений функции сектора. Степень полинома для линии фона — 7. R-фактор 4,9 %

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из рис. 5 видно, что значительная часть несоответствий экспериментальных и рассчитанных значений интенсивности, вызванных как дефектами секторной функции, так и посторонним рассеянием, присутствующих на рис. 4, исчезают. Разумеется, полностью компенсировать вклад постороннего рассеяния невозможно и в данном случае, что особенно хорошо заметно при аппроксимации данных с варьируемыми амплитудами. Рассмотрению вопроса о возможности выделения постороннего рассеяния в электронографическом эксперименте посвящена наша работа [ 3 ], а теоретическому моделированию интенсивности рассеяния электронов на остаточном газе в колонне электронографа — работа [ 11 ].

Методика создания секторного устройства и алгоритмы измерения секторной функции, предложенные в настоящей работе, носят универсальный характер и могут найти свое применение в работе других исследовательских групп.

Следует отметить, что даже если секторная функция гладкая и без дефектов, ее измерение все равно оказывает неоценимую помощь для уменьшения влияния постороннего рассеяния (см. [ 3 ]).

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность к.ф.-м.н. Р.З. Деянову, к.х.н. К.П. Петрову, к.ф.-м.н. В.В. Попову и Л.И. Ермолаевой за помощь в работе.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теоретические основы газовой электронографии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974.
2. Gundersen S., Samdal S., Strand T.G., Volden H.V. // J. Mol. Struct. — 2007. — **832**. — P. 164 — 171. — [http://www.kjemi.uio.no/08\\_eldif/rapportfita.pdf](http://www.kjemi.uio.no/08_eldif/rapportfita.pdf)
3. Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Иванов А.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 3. — С. 430 — 435.
4. Кочиков И.В., Тарасов Ю.И., Иванов А.А. // Там же. — 2007. — **48**, № 3. — С. 570 — 575.
5. Novikov V.P. // J. Mol. Struct. — 1979. — **55**. — P. 215 — 221.
6. Деянов Р.З., Петров К.П., Угаров В.В. и др. // Журн. структур. химии. — 1985. — **26**, № 5. — С. 58 — 64.
7. Bartell L.S., Kohl D.A., Carrol B.L., Gavin R.M. // J. Chem. Phys. — 1965. — **42**, N 9. — P. 3079 — 3084.
8. Hedberg L. Determination of molecular structures by analysis of electron-diffraction data. Method for automatic removal of background // 5 Austin Symposium on Gas-Phase Molecular Structure. — Austin, TX, March 1974, N T9.
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. — 1997. — P. 13 — 18.
10. Butayev B.S., Kalugina O.B., Spiridonov V.P., Lyutsarev V.S. // Struct. Chem. — 1990. — **1**, N 1. — P. 455 — 458.
11. Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Ковтун Д.М. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 3. — С. 576 — 580.