

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.732

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ МОНОАТОМНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2023 г. К. А. Козловская^{1,*}, Е. Н. Овчинникова¹, А. М. Устюгов¹,
В. Е. Дмитриенко², А. П. Орешко¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: kozlovskaya@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Многие молекулы и кристаллы являются хиральными, т.е. могут существовать в виде правых и левых зеркальных изомеров. Продемонстрировано, что при помощи многоволновой дифракции кругополяризованного рентгеновского излучения можно определить абсолютную конфигурацию хиральных монокристаллов, таких как селен, теллур и β -марганец.

DOI: 10.31857/S0023476123700066, EDN: WZXZDW

ВВЕДЕНИЕ

Хиральность – это свойство объекта не совмещаться со своим зеркальным отражением. Хиральные химические структуры существуют в форме правых и левых изомеров, причем зеркальные изомеры, или “энантиомеры”, одного вещества неразличимы по большинству физических и химических свойств, но разница между ними проявляется при взаимодействии с другими хиральными веществами либо с поляризованным светом. Большинство биологических молекул хиральны, причем разные энантиомеры этих молекул по-разному взаимодействуют с живыми организмами. Например, правовращающий ибупрофен биологически активен и обладает болеутоляющим действием, а левовращающий не имеет биологической активности, и таких примеров великое множество [1]. В неорганических структурах хиральность также играет большую роль. Например, в теллуре возможна хирально-индуцированная спиновая селективность (CISS – Chiral Induced Spin Selectivity), когда при движении по хиральным теллуровым нанопроволокам спины электронов поляризуются в противоположных направлениях для левых и правых спиральных структур [2, 3].

Чтобы добиться максимальной эффективности лекарственных средств или точно предсказать характеристики используемого хирального материала, необходимо уметь определять ориентацию энантиомера. Рентгенодифракционный анализ

не позволяет различить правые и левые изомеры хиральных соединений, поскольку в рентгенограмму вносится центр инверсии, и картина рассеяния одинакова для обоих изомеров. Тем не менее для определения абсолютной конфигурации монокристаллов хиральных структур было предложено несколько методов. Первым в 1978 г. был предложен метод, основанный на аномальной дисперсии [4]. Сам по себе этот метод не применим к хиральным монокристаллам, но из-за асимметрии распределения электронной плотности нарушается закон Фриделя, что вызывает разницу в интенсивности пар Бийво. Недостатком метода является то, что изучаемая разница очень мала для монокристаллов хиральных структур и ее чрезвычайно сложно наблюдать, в результате ни одной экспериментальной работы с этим методом так и не было опубликовано.

Следующим был предложен метод, основанный на рассеянии поляризованных нейтронов [5]. Швингеровское рассеяние от нецентросимметричной структуры позволяет наблюдать разницу в интенсивности пар Бийво. Таким образом определили абсолютную конфигурацию теллура. Недостатком этого метода является сложность получения нейтронов определенной поляризации.

В 2010 г. снова на примере теллура продемонстрирован метод, основанный на резонансной дифракции кругополяризованного рентгеновского излучения [6]. Для реализации этого метода

требуется наличие в структуре удобных краев поглощения и запрещенных отражений.

В 2020 г. предложен метод, основанный на дифракции Кикучи [7]. Экспериментальные картины линий Кикучи в Se, Te и β -Mn сравнивались с теоретически рассчитанными и по коэффициентам взаимной корреляции определялся тип зеркального изомера. К недостаткам метода можно отнести как сложность анализа экспериментальных данных, так и разрушение образца в процессе измерений.

В настоящей работе предложен метод, основанный на хиральной асимметрии многократного рентгеновского рассеяния. Азимутальная зависимость интенсивности запрещенных брэгговских отражений, измеренная при круговой поляризации падающего излучения, отличается в случае правого и левого хирального изомера. Соответственно, вид изомера можно определить, проведя сканирование кристалла по схеме Реннингера [8]. Такой метод можно применить к различным кристаллам, включая оптически непрозрачные, органические и монокристаллы. Эффективность метода экспериментально подтверждена на примере кристаллов кварца [9]. В настоящей работе приведены расчеты, подтверждающие применимость данного метода и в случае монокристаллов. Для иллюстрации работоспособности метода проведено моделирование азимутальных зависимостей интенсивности трехволновой рентгеновской дифракции в структурах, которые наиболее часто упоминаются в литературе, а именно теллур, селен и β -марганец.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МНОГОВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Основы метода. Многоволновые или “окольные” отражения в кристалле возникают, когда условие Вульфа–Брэгга выполняется одновременно для двух и более наборов атомных плоскостей, что наблюдалось в эксперименте еще в начале XX века [8, 10]. Для измерения интенсивности многоволновых отражений можно установить дополнительные детекторы в направлении каждого отражения или применить схему Реннингера [8]: выполнить азимутальное сканирование интенсивности отражения, запрещенного для двухволновой дифракции. В этом случае зависимость интенсивности отражения от величины азимутального угла выглядит как набор острых пиков и “петель” между ними. Положения пиков на таких зависимостях определяются параметрами ячейки кристалла, а форма “петель” зависит как от типа зеркального изомера, так и от направле-

ния круговой поляризации падающего излучения. Таким образом, проводя реннингеровское сканирование кристалла при двух противоположных направлениях круговой поляризации падающего излучения, по знаку дихроизма $\Delta(hkl) = I(hkl)_+ - I(hkl)_-$ можно выяснить тип зеркального изомера [9].

Для определения положения многоволновых пиков на азимутальной зависимости интенсивности реннингеровских отражений достаточно учесть только трехволновые переотражения. Многоволновые отражения более высоких порядков (четырёх-, пятиволновые и т.д.) могут давать вклад в интенсивность пиков, но не влияют на их положение. В рамках динамической теории дифракции [11], исходя из предположения, что в трехволновой дифракции амплитуда промежуточной волны меньше амплитуд падающей и отраженной волн [12, 13], можно получить удобную для расчетов формулу структурной амплитуды многоволновых отражений [9, 12, 14]:

$$F_Q(\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e}) = (\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e})F(\mathbf{Q}) + r_e^2 \frac{4\pi}{k^2 V} \times \sum_n F(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_n)F(\mathbf{Q}_n) \times \frac{\mathbf{k}_n^2(\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e}) - (\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{e}^*)(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{e})}{\mathbf{Q}_n^2 + 2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}_n) - \mathbf{k}_n^2} + \dots, \quad (1)$$

где $\mathbf{Q}(hkl)$ и $\mathbf{Q}_n(h'k'l')$ – векторы брэгговского и “окольного” отражений, \mathbf{k} и \mathbf{k}_n – волновые векторы брэгговского и “окольного” отражений, n – число всех возможных “окольных” путей, r_e – классический радиус электрона, $k = 2\pi/\lambda$, V – объем элементарной ячейки, \mathbf{e} и \mathbf{e}' – векторы поляризации падающей и отраженной волн, $\chi = -r_e \frac{4\pi}{k^2 V} F(\mathbf{Q})$ – рентгеновская восприимчивость. Первое слагаемое отвечает за двухволновую дифракцию, второе – за трехволновую, остальными пренебрегаем. Если отражение, соответствующее $\mathbf{Q}(hkl)$, – запрещенное, то первое слагаемое обращается в нуль, и вклад в интенсивность дифракции и круговой дихроизм дает только второе слагаемое. В этом случае круговой дихроизм получается из-за интерференции трехволновых вкладов. Такой подход позволяет не только определить положения трехволновых пиков, но и оценить их ширину на кривых азимутальной и энергетической зависимостей интенсивности.

Программа Jmutli. Для расчета азимутальных и энергетических зависимостей интенсивности трехволновых отражений авторы разработали программу Jmulti [9, 15]. Код Jmulti реализует расчет в соответствии с выражением (1). Jmulti учитывает интерференцию между различными каналами трехволнового рассеяния и может указывать

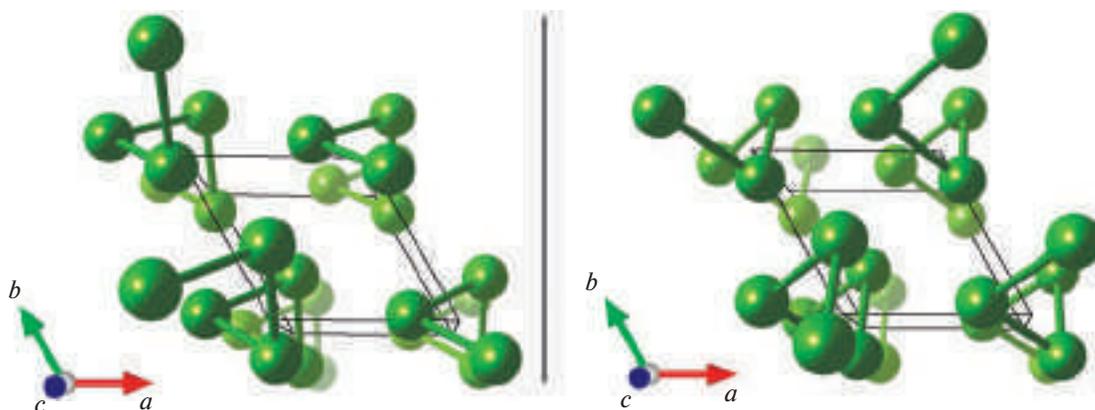


Рис. 1. Левый и правый изомеры Se и Te.

индексы отражений, которые дают наибольший вклад в соответствующие множественные пики.

Одна из полезных функций программы – построение азимутально-энергетических карт интенсивности трехволновых отражений. Такие карты удобно использовать для нахождения значений энергии падающего излучения и азимутального угла, при которых разность интенсивностей $\Delta(hkl)$ для правого и левого кристаллов максимальна, что позволяет определить тип изомера. В следующем разделе приведены такие расчеты, выполненные для монокристаллов Se, Te и β -Mn.

Программа Jmulti может быть применена не только для определения типа зеркальных изомеров. С помощью метода запрещенных отражений, который реализуется для изучения структурных, магнитных и электронных свойств материалов, изучаются энергетическая, азимутальная и поляризационная зависимости интенсивности брэгговских отражений. Так как запрещенные брэгговские отражения являются слабыми, форма их энергетических спектров часто искажена из-за многоволновых отражений, что затрудняет интерпретацию результатов. Чтобы этого избежать, требуется предварительно проанализировать условия возникновения многоволновых отражений. Поскольку программа Jmulti рассчитывает азимутально-энергетические карты интенсивности трехволновых отражений, она позволяет подбирать оптимальные условия для постановки экспериментов с запрещенными отражениями. Такое применение расчетов по данной программе подробно описано в [16]. Кроме того, выполнены расчеты для экспериментов с парателлуридом, метаборатом меди и кристаллом CoCeGe_3 [17–19].

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ ТРЕХВОЛНОВЫХ ОТРАЖЕНИЙ В МОНОАТОМНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Селен и теллур. Монокристаллический теллур – перспективный материал для спинтроники [20]. На примере теллура продемонстрирована возможность определения абсолютной конфигурации с помощью резонансного рассеяния круглополяризованного рентгеновского излучения [6], а на примере селена – с помощью дифракции Кикучи [7]. Отметим пионерские работы сотрудников кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ, в которых впервые в мире наблюдались в теллуре запрещенные рефлексии в дифракции мессбауэровского излучения [21]. Однако в то время отсутствовала техника получения мессбауэровского излучения с круговой поляризацией, что не позволило определить тип изомера. Покажем, что метод, основанный на асимметрии трехволновых отражений, тоже может различить правый и левый изомеры селена и теллура.

Хиральные изомеры селена и теллура принадлежат 152-й пр. гр. $P3_121$ и 153-й пр. гр. $P3_221$ тригональной сингонии (рис. 1).

Данные о структуре селена взяты из [22], параметры ячейки $a = b = 4.30$, $c = 4.89$ Å для изомера с пр. гр. $P3_121$. Для селена рассчитаны азимутально-энергетические карты интенсивности реннинговских отражений и карта $\Delta(hkl)$ – разности интенсивностей лево- и правополяризованного излучения – для запрещенных отражений с индексами от (001) до (007). Чтобы избежать резонансных дифракционных эффектов, при выборе диапазона энергии падающего излучения учитывалось положение краев поглощения селена. Карта разности интенсивностей лево- и правополяризованного излучения для отражения (002) (рис. 2) оказалась наиболее контрастной из всех рассчитанных, а значит, именно это отражение

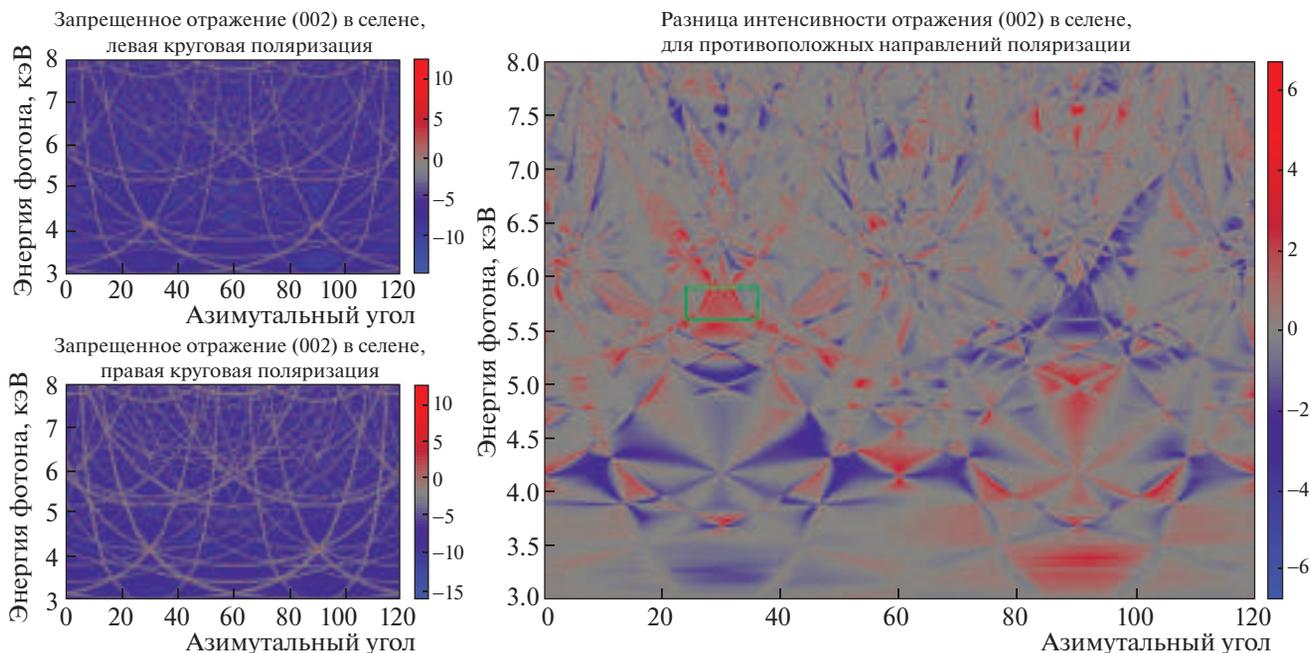


Рис. 2. Азимутально-энергетические карты интенсивности трехволновых отражений для лево- и правополяризованного падающего излучения в Se, запрещенное отражение (002) (слева). Карта дихроизма $\Delta(hkl)$ для отражения (002) в селене (справа).

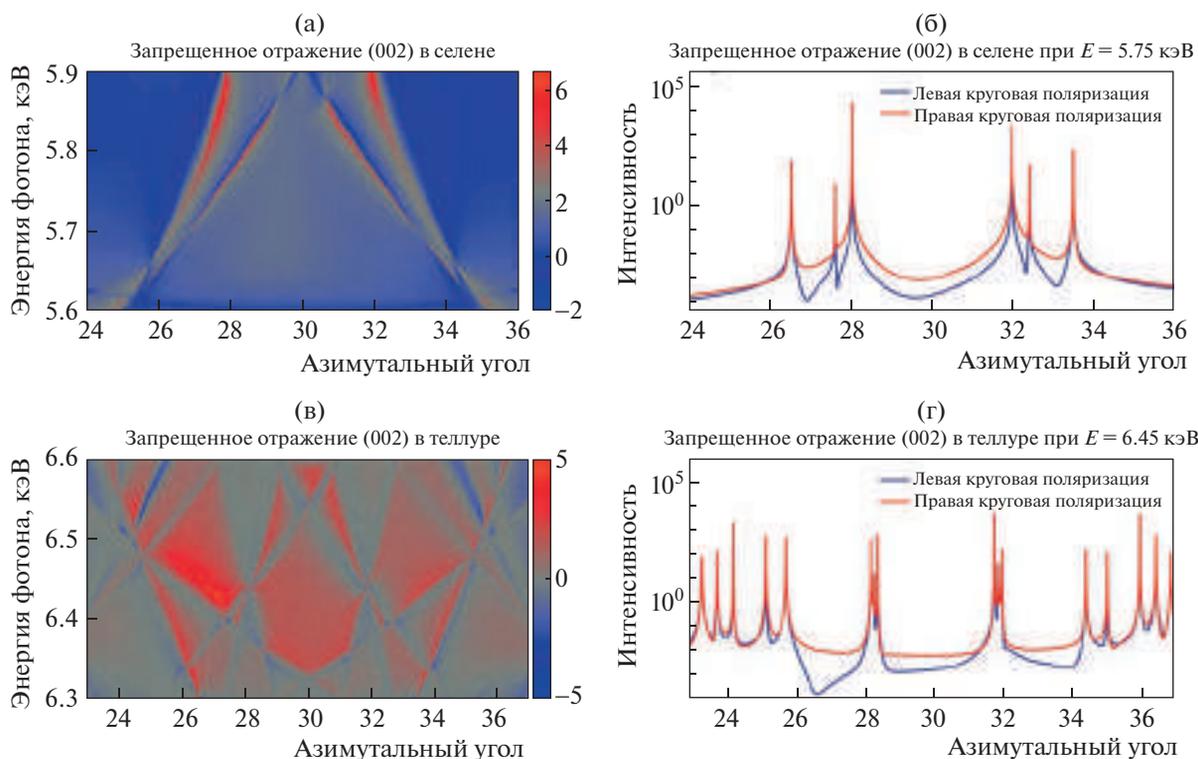


Рис. 3. Наиболее контрастные участки карт дихроизма $\Delta(hkl)$ для отражения (002) в селене (а) и теллуре (в). Азимутальные зависимости интенсивности запрещенного отражения (002) в селене при энергии падающего излучения $E = 5.75$ кэВ (б) и в теллуре при энергии падающего излучения $E = 6.45$ кэВ (г).

является наиболее перспективным для наблюдения кругового рентгеновского дихроизма. На рис. 2 прямоугольником выделена область с максималь-

ной разницей в интенсивности между лево- и правополяризованным излучением. Эта область отдельно вынесена на рис. 3а. На рис. 3б постро-

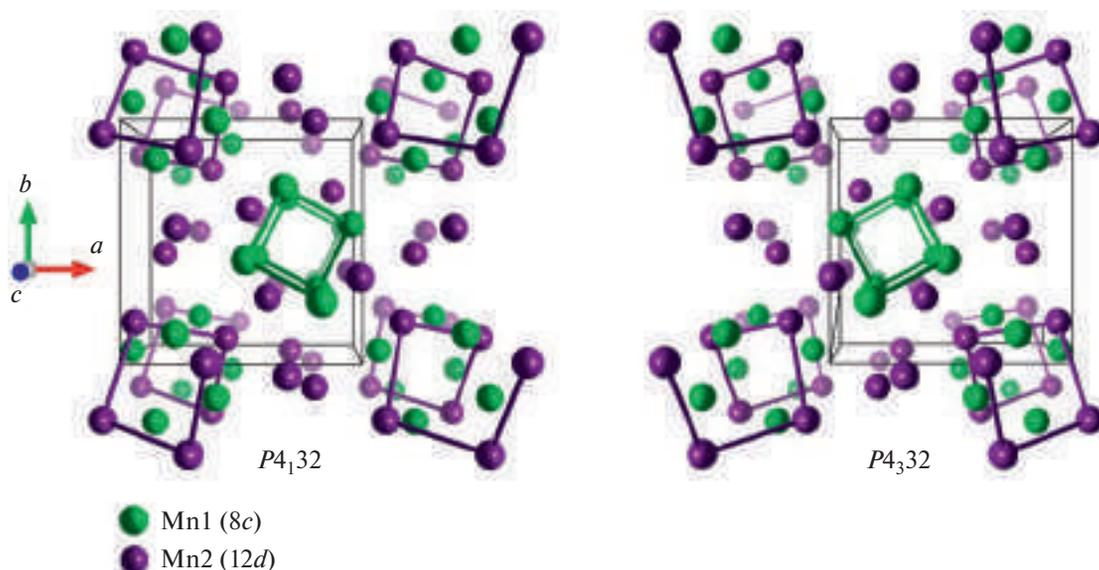


Рис. 4. Хиральные изомеры β -Mn.

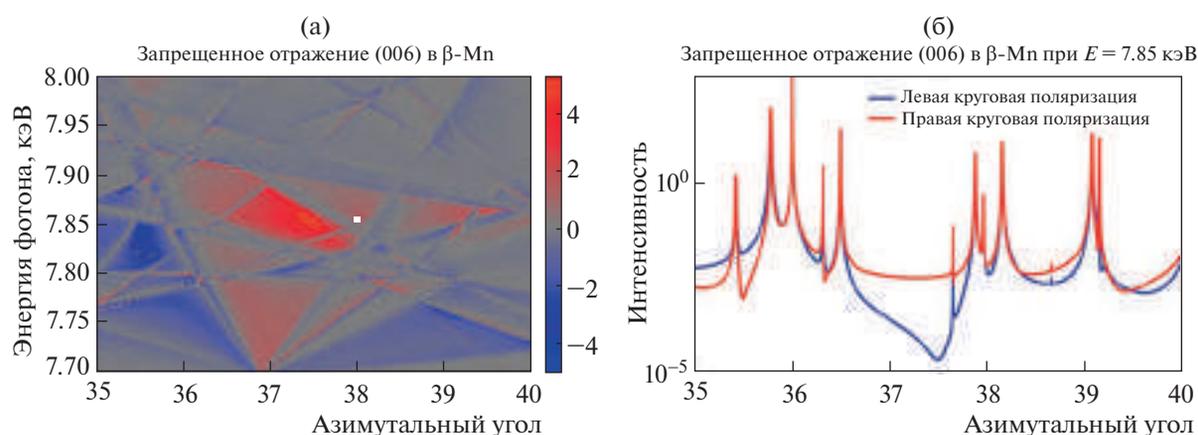


Рис. 5. Наиболее контрастный участок карты дихроизма $\Delta(hkl)$ для отражения (006) в β -Mn (а). Азимутальная зависимость интенсивности запрещенного отражения (006) при энергии падающего излучения $E = 7.85$ кэВ (б).

ена азимутальная зависимость интенсивности реннингеровских отражений в селене и отчетливо видна разница кривых, отвечающих лево- и правополяризованному падающему излучению.

Аналогичный расчет для теллура приведен на рис. 3в и 3г с использованием структурных данных из [23], $a = b = 4.45$, $c = 5.92$ Å. Из рисунка видно, что азимутальные зависимости трехволновых отражений в случае право- и левополяризованного падающего излучения существенно различаются.

β -марганец. Хиральные изомеры β -марганца принадлежат 213-й пр. гр. $P4_132$ и 212-й пр. гр. $P4_332$ кубической сингонии (рис. 4). На примере β -марганца ранее была продемонстрирована возможность определения абсолютной конфигурации с

помощью дифракции Кикучи [7]. Покажем, что метод, основанный на асимметрии трехволновых отражений, тоже позволяет различить правый и левый изомеры β -марганца.

Расчеты проводили для L -изомера β -Mn с параметром ячейки $a = 6.29$ Å [23]. Расчет показал, что максимум дихроизма $\Delta(hkl)$ возникает в геометрии отражения (006) при энергии падающего излучения $E = 7.85$ кэВ (рис. 5), т.е. это наиболее перспективные условия для определения типа изомера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что с помощью многоволновой дифракции рентгеновского кругополяризованного излучения можно определить абсолютную кон-

фигурацию хиральных моноатомных структур. На рассчитанных азимутальных зависимостях интенсивности трехволновых отражений в селене, теллуре и β -марганце отчетливо видно различие в форме кривых в случае право- и левополяризованного падающего излучения. Такой же эффект будет наблюдаться, если использовать только одну из круговых поляризаций и проводить изменения с правым и левым изомерами одного кристалла.

Достоинства рассмотренного метода в том, что он опирается на модельно независимые расчеты, дает определенную свободу при выборе энергии излучения и позволяет получить всю информацию об ориентации и хиральности исследуемого образца из одного отражения. К недостаткам можно отнести, во-первых, необходимость применения кругополяризованного синхротронного излучения; во-вторых, то, что на азимутальной зависимости интенсивности многоволновых отражений дихроизм наблюдается между максимумами и виден только в случае запрещенных отражений; при этом не для всех пространственных групп, допускающих хиральность, возможны запрещенные отражения. Вопрос об азимутальной зависимости кругового дихроизма разрешенных отражений заслуживает отдельного рассмотрения, и здесь потребуются существенное улучшение экспериментальной техники. В настоящее время в России ведется работа по созданию двух лабораторий с кругополяризованным рентгеновским излучением: на синхротроне ИССИ-4 в Протвино и на синхротроне СКИФ в Новосибирске [24], а значит, в обозримом будущем полученные расчетные результаты можно будет подтвердить в эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen L.A., He H., Pham-Huy C.* // Int. J. Biomed. Sci. 2006. V. 2. № 2. P. 85.
2. *Yang S.H.* // Nat. Mater. 2022. V. 21. № 5. P. 494. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01228-y>
3. *Calavalle F., Suárez-Rodríguez M., Martín-García B. et al.* // Nat. Mater. 2022. V. 21. № 5. P. 526. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01211-7>
4. *McIntyre G.J.* // Acta Cryst. 1978. V. 34. P. 936. <https://doi.org/10.1107/S0567739478001916>
5. *Brown P.J., Forsyth J.B.* // Acta Cryst. A. 1996. V. 52. № 3. P. 408. <https://doi.org/10.1107/S0108767395017144>
6. *Tanaka Y., Kojima T., Takata Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 14. P. 144104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144104>
7. *Winkelmann A., Cios G., Tokarski T. et al.* // arXiv:2011.14422v1. 2020. V. 1. P. 1.
8. *Renninger M.* // Z. Phys. 1937. B. 106. № 3–4. S. 141. <https://doi.org/10.1007/BF01340315>
9. *Kozlovskaya K., Ovchinnikova E., Kokubun J. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 11. P. 1389. <https://doi.org/10.3390/cryst11111389>
10. *Mayer G.* // Z. Krist. 1928. B. 66. № 1. S. 585. <https://doi.org/10.1524/zkri.1928.66.1.585>
11. *Authier A.* // International Tables for Crystallography. Dordrecht: Springer, 2006. V. B. P. 534. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000569>
12. *Kokubun J., Ishida K., Dmitrienko V.E.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1998. V. 67. № 4. P. 1291. <https://doi.org/10.1143/jpsj.67.1291>
13. *Kokubun J., Kanazawa M., Ishida K., Dmitrienko V.E.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 7. P. 073203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.073203>
14. *Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. S59.
15. *Козловская К.А., Устюгов А., Иванов С.В. и др.* // Ученые записки физического факультета московского университета. 2020. Т. 6. С. 1.
16. *Kozlovskaya K.A., Kulikov A.G., Novikov D. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2021. V. 56. P. 2000195. <https://doi.org/10.1002/crat.202000195>
17. *Ovchinnikova E., Novikov D., Zschornak M. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 9. P. 719. <https://doi.org/10.3390/cryst10090719>
18. *Ovchinnikova E.N., Rogalev A., Wilhelm F. et al.* // J. Synchrotron Radiat. 2021. V. 28. P. 1455. <https://doi.org/10.1107/S1600577521005853>
19. *Rogalev A., Wilhelm F., Ovchinnikova E. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 544. <https://doi.org/10.3390/cryst11050544>
20. *Preston G.D.* // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1928. V. 5. № 33. P. 1207. <https://doi.org/10.1080/14786440608564570>
21. *Засимов В.С., Кузьмин Р.Н., Александров А.Ю. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. № 7. С. 394.
22. *Avilov A.S., Imamov R.M.* // Soviet Physics Crystallography. 1969. V. 14. P. 259.
23. *Bradley A.J.* // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1924. V. 48. № 285. P. 477. <https://doi.org/10.1080/14786442408634511>
24. *Платунов М.С., Зубавичус Я.В., Овчинников С.Г. и др.* // Технологическая инфраструктура сибирского кольцевого источника фотонов “СКИФ”. Новосибирск: ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, 2022. Т. 3. С. 313.